

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. PERNOT

Capitaine d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ORTHO- MÉTA- ET PARAMÉTHOXYLÉES SUR LA CAPACITÉ AFFINITAIRE ET L'APTITUDE MIGRATRICE DU RADICAL PHÉNYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2^e JUIN 1929 devant la Commission d'examen.

MM. FABRY.....	Président.
BLAISE	} Examineurs.
MARQUIS	
TIFFENEAU.....	

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

1929

1124

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

R. PERNOT

Capitaine d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ORTHO- MÉTA- ET PARAMÉ-
THOXYLÉES SUR LA CAPACITÉ AFFINITAIRE ET L'APTITUDE
MIGRATRICE DU RADICAL PHÉNYLE.

Contribution à l'Étude des propriétés de quelques radicaux cycliques.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

28 JUIN
Soutenues le juin 1929 devant la Commission d'examen.

MM. FABRY.....	<i>Président.</i>
BLAISE	} <i>Examineurs.</i>
MARQUIS	
TIFFENEAU.....	

IMPRIMERIE
DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires . . . { A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
R. DONGIER.
E. HÉRGUARD.

Professeurs { Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Remy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et des transformations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie générale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.



E. PÉCHARD	Chimie (Enseig ^t P. C. N.).	L. JOLEAUD	Paléontologie.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	M. JAVILLIER	Chimie biologique.
A. GUILLET	Physique.	A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).
G. MAUGUIN	Minéralogie.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	L. DUNOYER	Optique appliquée.
A. DEREIMS	Géologie.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY	Calcul différent ^l et intég ^l .	A. DEBIERNE	Radioactivité.
H. BÉNAUD	Physique (P. C. N.).	M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.
E. DARMOIS	Physique.	N	Chimie analytique.
G. BRUHAT	Physique.		
H. MOUTON	Chimie physique.		

Secrétaire A. PACAUD.

A mon Maître,
Monsieur M. TIFFENEAU,

Professeur à la Faculté de Médecine de Paris,
Membre de l'Académie de Médecine.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Mademoiselle Jeanne LÉVY,

Chef du Laboratoire de M. le Professeur M. TIFFENEAU.

A Monsieur le Général de Division MAURIN,

 Membre du Conseil Supérieur de la Guerre,

 Inspecteur général de l'Artillerie.

A Monsieur le Général de Division RÉMOND,

 Directeur de l'Artillerie au Ministère de la Guerre.

A Monsieur le Général BLANC,

 Inspecteur général des Munitions.

INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ORTHO - MÉTA - ET PARAMÉTHOXYLÉES

sur la capacité affinitaire et l'aptitude migratrice
du radical phényle

Contribution à l'étude des propriétés de quelques radicaux cycliques

INTRODUCTION

L'étude de l'influence exercée par les substitutions ortho, méta et para n'a pas encore fait l'objet de recherches systématiques tout au moins en ce qui concerne les variations comparées des capacités affinitaires de ces radicaux et de leurs aptitudes migratrices.

La plupart des auteurs ne se sont occupés presque exclusivement que des variations des capacités affinitaires ou, ce qui revient sensiblement au même, des variations de l'électropolarité de ces radicaux.

C'est ainsi que BAEYER et VILLIGER ⁽¹⁾, en recourant au

(1) BAEYER et VILLIGER, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **35** (1902), p. 3013.

phénomène de l'halochromie des alcools, FRANZEN ⁽¹⁾ en étudiant soit seul, la facilité de réduction des arylhydrazines, soit avec V. BRAUN et ENGEL ⁽²⁾ la vitesse d'hydrolyse des chlorures de benzyle substitués, ont pu montrer que les substitutions méthoxylées (BAEYER) ou méthylées (FRANZEN) augmentent la capacité affinitaire du radical phényle lorsqu'elles sont en ortho et en para, tandis qu'elle ne l'augmentent que très faiblement lorsqu'elles sont en méta.

Les seules recherches concernant l'étude simultanée des capacités affinitaires des radicaux et de leurs aptitudes migratrices ont été effectuées par M. TIFFENEAU et ses collaborateurs; elles ont d'ailleurs été limitées à la comparaison du radical phényle, d'une part au radical paratolyle ⁽³⁾, d'autre part au radical anisyle ou paramétoxyphényle ⁽⁴⁾, c'est-à-dire exclusivement à la démonstration de l'influence exercée par la substitution en para. Ces recherches ont permis de montrer que les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices des radicaux paratolyle et anisyle l'emportent sur celle du radical phényle, et l'on a pu, par généralisation de ces résultats, conclure que pour ce qui concerne les radicaux cycliques, les aptitudes migratrices vont de pair avec les capacités affinitaires contrairement à ce qui se passe pour les radicaux acycliques où, le plus souvent, les aptitudes migratrices vont en sens inverse des capacités affinitaires. Comme cette étude n'a porté que sur l'influence de la position

(1) FRANZEN, *J. pr. Ch.* (2) **97** (1918), pp. 61 et 446.

(2) FRANZEN, *loc. cit.*, V. BRAUN et ENGEL *Lieb. Ann.*, **436** (1924), p. 319.

(3) M. TIFFENEAU, *Ann. chim. et phys.*, 8^e série, **10** (1907), p. 322.

(4) M. TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, **37** (1925), p. 430.

para, nous nous sommes proposé d'examiner le même problème pour ce qui concerne les substitutions ortho et méta que nous avons comparées à la fois au radical phényle et au radical para substitué.

En ce qui concerne les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices nous nous sommes limité, pour des raisons matérielles, à l'influence de la substitution méthoxylée.

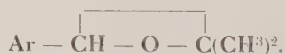
Parmi les diverses réactions permettant d'étudier comparativement les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices nous avons choisi deux groupes de réactions essentiellement différentes. D'une part, en ce qui concerne les capacités affinitaires, nous nous sommes adressé à un groupe comprenant deux séries de réactions transpositrices effectuées sur le même support carboné $\text{Ar} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ et consistant soit dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants, soit dans la fixation de l'acide hypoiodéux sur la liaison éthylénique, réactions qui peuvent s'effectuer, les unes et les autres, dans deux sens différents suivant que la capacité affinitaire du radical cyclique Ar l'emporte ou non sur celle des deux méthyles. D'autre part, en ce qui concerne les aptitudes migratrices, nous avons utilisé une réaction transpositrice consistant dans la transformation, par perte de HI, des iodhydrines $\text{ArAr}'\text{COH} - \text{CH}_2\text{I}$, en cétones qui peuvent être, soit $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{Ar}'$, soit $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Ar}'$ suivant que c'est le radical Ar ou le radical Ar' qui l'emporte au point de vue des aptitudes migratrices.

Notre travail comprend donc deux parties distinctes dont nous allons esquisser brièvement le développement.

I. — *Capacités affinitaires relatives des radicaux ortho, méta et paraméthoxyphényle comparées entre elles et à celle du radical phényle.*

Pour effectuer la comparaison des radicaux provenant de la substitution d'un phényle en ortho, en méta et en para, nous avons eu recours à une méthode indirecte qui consiste à comparer successivement la capacité de chacun des radicaux cycliques examinés, à la somme des capacités affinitaires de deux radicaux méthyle. A cet effet, nous avons utilisé deux sortes de réactions dans lesquelles interviennent des composés présentant le même squelette carboné $\text{Ar} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ et dont la réactivité des deux carbones est influencée d'un côté, par un radical cyclique variable Ar ; de l'autre, par deux radicaux méthyle invariables. On sait déjà que dans un tel système la capacité affinitaire du phényle est inférieure à celle de deux méthyles, tandis que celle de l'anisyle leur est supérieure, si bien que dans les réactions d'isomérisation des oxydes d'éthylène ou d'addition de IOH aux liaisons éthyléniques, la rupture de la liaison oxydique dans le premier cas et la fixation de OH dans l'autre cas s'effectue sur le carbone substitué par les radicaux dont la capacité affinitaire est la plus forte. Nous avons utilisé également ces deux types de réactions pour comparer entre eux les divers radicaux à substitution monométhoxylée.

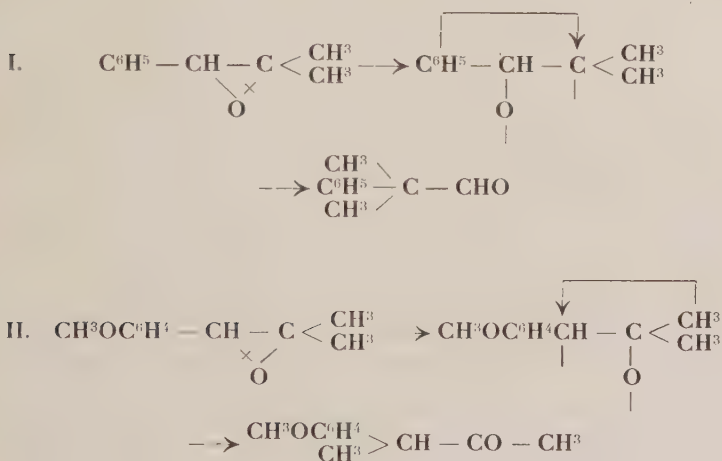
a) *Isomérisation des oxydes d'éthylène*



On sait que l'isomérisation des oxydes d'éthylène trisubstitués du type ci-dessus comporte la rupture de l'une

des liaisons de l'oxygène pontal et que cette rupture a lieu tantôt d'un côté, tantôt de l'autre, suivant que la capacité affinitaire du radical Ar l'emporte ou non sur celle des deux méthyles.

Ainsi dans le cas où Ar est un radical phényle, l'isomérisation s'effectue suivant le schéma I, tandis qu'elle se produit suivant le schéma II quand Ar est un radical anisyle (1).



Nous avons étudié, à notre tour, l'isomérisation des oxydes d'éthylène pour lesquels Ar est successivement un orthométhoxyphényle ou un métaméthoxyphényle et nous avons pu démontrer que dans le premier cas l'isomérisation a lieu suivant le schéma II comme pour l'anisyle, tandis que dans le cas du métaméthoxyphényle elle s'effectue suivant le schéma I, comme pour le phényle.

(1) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, **41** (1927), p. 416.

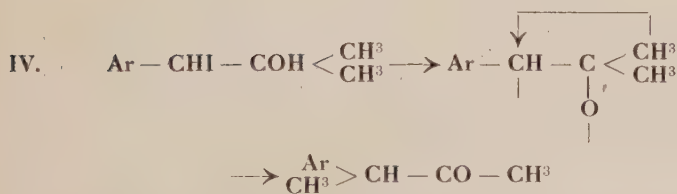
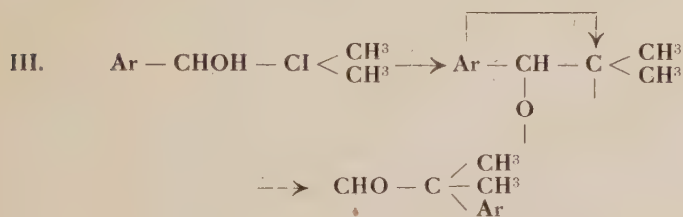
On peut donc conclure que les capacités affinitaires des radicaux ortho et paraméthoxyphényle sont supérieures à celles des radicaux phényle et métaméthoxyphényle, ce qui confirme, en partie, les résultats de BAEYER et de FRANZEN concernant l'influence des positions ortho, méta et para sur les capacités affinitaires des radicaux phényle à substitution méthylée ou méthoxylée.

b) *Fixation de l'acide hypoiodéux sur les dérivés non saturés de formule $Ar-CH=C(CH^3)_2$.* — La fixation de l'acide hypoiodéux sur une liaison éthylénique s'effectue suivant certaines règles qui furent établies peu à peu à la suite d'une étude systématique poursuivie depuis plusieurs années par M. Tiffeneau et ses collaborateurs. Tandis que l'iode se fixe toujours sur le carbone qui possède le plus d'affinité disponible, l'oxhydryle se place sur celui qui en possède le moins, c'est-à-dire celui qui est substitué par les radicaux à plus forte capacité affinitaire. La connaissance de la structure des iodhydrines ainsi formées permet de fixer les rapports existant entre les capacités affinitaires des radicaux situés sur les atomes de carbone réunis par la double liaison.

Dans tous les cas où les formules ne sont pas rigoureusement symétriques, deux iodhydrines isomères peuvent se former. Pour déterminer leur constitution on peut avoir recours à diverses réactions : déshalogénéation ou transformation en amines correspondantes. La méthode la plus rapide et la plus sûre est certainement la déshalogénéation au moyen de l'oxyde jaune de mercure ou du nitrate d'argent, à condition de tenir compte des phénomènes de transpositions moléculaires qui sont fréquents

au cours de cette réaction. C'est à cette dernière méthode que nous nous sommes adressé.

Tandis que l'iodhydrine $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{Cl}(\text{CH}^3)_2$, après enlèvement de HI et migration du radical cyclique, se transforme suivant le schéma III en un produit aldéhydique (1), son isomère $\text{Ar} - \text{CHI} - \text{COH}(\text{CH}^3)_2$, conduit à un produit cétonique (2), suivant un mécanisme schématisé en IV. Or, dans chacun de ces produits, l'oxygène se trouve à la place qu'il occupait dans l'iodhydrine, d'où l'on peut déduire la structure de l'iodhydrine initiale.



Les résultats que nous avons obtenus montrent que le dérivé à substitution orthométhoxylée se comporte comme le dérivé para, c'est-à-dire que tous deux donnent exclusivement l'iodhydrine $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{Cl}(\text{CH}^3)_2$. Quant au dérivé métaméthoxylé, il donne lieu à la formation

(1) M. TIFFENEAU et Jeanne LÉVY. *Bull. Soc. chim.*, (1927), *loc. cit.*

(2) M. TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **29** (1921), p. 809.

des deux iodhydrines isomères, avec prépondérance probable, mais non rigoureusement démontrée de $\text{Ar} - \text{CHI} - \text{COH}(\text{CH}_3)^2$. Il s'en suit que dans cette réaction d'addition, le radical métaméthoxyphényle est intermédiaire entre le phényle et le paraméthoxyphényle, tandis que l'ortho se rapproche de ce dernier radical. Cette conclusion est également conforme à celles formulées par BAEYER et par FRANZEN. On peut donc classer, en ce qui concerne leur capacité affinitaire, les radicaux de la façon suivante :



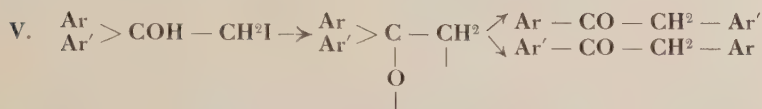
II. — *Aptitudes migratrices des radicaux ortho, méta et paraméthoxyphényle comparées entre elles et à celle du radical phényle.*

Pour cette étude nous avons toujours eu recours à la même réaction transpositrice à savoir, la déshalogénéation d'iodhydrines différentes de celles étudiées dans la première partie et appartenant au type suivant :



dans lesquelles les deux radicaux Ar et Ar' sont comparés au point de vue de leurs aptitudes migratrices. Dans de telles iodhydrines l'enlèvement de HI peut conduire à deux produits cétoniques différents suivant que c'est l'un ou l'autre des radicaux Ar ou Ar' qui émigre. Il s'en suit que l'on peut préciser, comme le montre le schéma V, quel est celui des deux radicaux Ar ou Ar' qui possède la plus grande tendance à émigrer, suivant que l'on isole

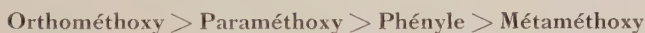
comme produit final, l'une ou l'autre des deux cétones isomères possibles.



Cette réaction avait déjà permis à M. TIFFENEAU et OREKHOFF de comparer le phényle au tolyle ⁽¹⁾ et à l'anisyle ⁽²⁾ et de conclure que ces deux radicaux possèdent des aptitudes migratrices supérieures à celle du phényle.

Nous avons étudié de la même façon les dérivés ortho et métaméthoxy substitués et avons comparé chacun de ces deux radicaux au phényle et à l'anisyle.

Nous avons pu constater que ces radicaux se classent comme il suit au point de vue de leurs aptitudes migratrices décroissantes :



Ces conclusions ne sont peut-être valables que pour la réaction qui a permis de les formuler. Si cependant on les compare à celles qui ont été exprimées plus haut en ce qui concerne les capacités affinitaires, on constate que dans la plupart des cas, comme on l'avait admis jusqu'ici en série cyclique ⁽³⁾, capacités affinitaires et aptitudes migratrices varient dans le même sens. Cependant, dans certains cas, il n'en est pas de même, notamment en ce qui concerne le métaméthoxy qui, comparé au phényle

(1) M. TIFFENEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, **10** (1907), p. 322.

(2) M. TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **37** (1925), p. 430.

(3) M. TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **35** (1924), p. 1639.

DANILOFF (1) il y avait intérêt à rechercher si les divers diméthylarylacétaldéhydes de cette série se transforment par SO^4H^2 en la même cétone que celle fournie par déshydratation sulfurique des glycols générateurs de ces aldéhydes.

Or, les deux aldéhydes étudiés par nous ont fourni, par migration du radical aryle, des isopropylarylcétones $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}^3)^2$ qui sont différentes des arylbutanones $\text{Ar} - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CO} - \text{CH}^3$ obtenues par la réaction formulée en VI.

On peut conclure de ces faits que les aldéhydes trisubstitués ne sont pas toujours, comme on a pu le croire à la suite des travaux de DANILOFF, des produits intermédiaires de la déshydratation des glycols trisubstitués secondaires-tertiaires.

Ainsi, de nouveaux arguments viennent encore s'ajouter aux démonstrations apportées par de nombreux auteurs en faveur de la réalité de la transposition semipinacologique.

On trouvera ci-après le plan que nous avons suivi en ce qui concerne l'exposé des généralités ainsi que la description des réactions que nous avons étudiées.

*
* *

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur M. TIFFENEAU, Professeur à la faculté de médecine de Paris. Nous lui exprimons notre profonde reconnaissance

(1) DANILOFF, *Journ. ch. Russ.*, **49** (1917), p. 282 ; **51** (1919), p. 97 ; *Centr. Bl.*, 1923 (III), pp. 760, 761, 1017.

pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée au cours de nos recherches et pour toutes les facilités qu'il nous a accordées dans son laboratoire.

Nous adressons également l'expression de notre profonde gratitude à Mademoiselle Jeanne LÉVY, chef du laboratoire de Monsieur le professeur M. TIFFENEAU, dont les précieux conseils nous ont constamment guidé dans l'exécution de notre travail, et ont grandement facilité notre tâche.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE

Considérations générales sur la partie expérimentale

§ 1. — *Généralités sur la préparation des dérivés à fonction éthylénique.*

Benzophénones substituées Ar CO Ar' .

§ 2. — *Généralités sur les oxydes d'éthylène.*

§ 3. — *Généralités sur la préparation des iodhydrines.*

§ 4. — *Aldéhydes obtenus par isomérisation des oxydes ou déshalogénéation des iodhydrines.*

§ 5. — *Généralités sur les glycols $\text{Ar CHOH COH(CH}^3)^2$.*

DEUXIÈME PARTIE

Capacités affinitaires. Étude expérimentale

CHAPITRE PREMIER

Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. Oxyde iodhydrine et glycol

§ 1. — *Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.*

Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

Orthométhoxybenzaldéhyde.

Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

Dimère de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

§ 2. — *Oxyde de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.*

Préparation de l'oxyde.

Isomérisation de l'oxyde. Formation d'orthométhoxyphényl 2 butanone 3.

Préparation synthétique d'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1.

§ 3. — *Iodhydrique de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propane-diol 1-2.*

Préparation de l'iodhydrique. Enlèvement de HI. Formation de méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1.

Oxydation du méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1.

§ 4. — *Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propane-diol 1-2.*

Préparation du glycol (combinaison bisulfite de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque, cyanhydrique, chlorhydrate, d'imino-éther, éther-sel).

Action de SO^4H^2 à diverses concentrations sur le glycol.

Action de SO^4H^2 concentré sur le méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1.

CHAPITRE II

Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. Oxyde iodhydrique et glycol

§ 1. — *Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.*

Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1.

Préparation du métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

§ 2. — *Oxyde de métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.*

Préparation de l'oxyde.

Isomérisation de l'oxyde par la terre d'infusoires. Formation de méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1.

Oxydation du méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1.

Isomérisation de l'oxyde par ZnCl^2 anhydre. Formation de métaméthoxyphényl 2 butanone 3.

Coupage de la métaméthoxyphényl 2 butanone 3 par MnO^4K .

§ 3. — *Iodhydrique du métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propane-diol 1-2.*

Préparation de l'iodhydrique. Enlèvement de HI. Formation simultanée de méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1 et de métaméthoxyphényl 2 butanone 3.

§ 4. — *Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propane-diol 1-2.*

Préparation du glycol (combinaison bisulfite de l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque, cyanhydrique, chlorhydrate d'imino-éther, éther-sel).

Action de la chaleur sur le glycol.

Action de SO^4H^2 à diverses concentrations sur le glycol.

Action de SO^4H^2 concentré sur le méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1.

Préparation synthétique de la métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1.

TROISIÈME PARTIE

Aptitudes migratrices. Étude expérimentale

CHAPITRE PREMIER

Phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène. Oxyde et iodhydrine

§ 1. — *Phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène.*

Méthyl- phényl- orthométhoxyphényl- carbinol.

Orthométhoxybenzophénone.

Préparation du phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène.

§ 2. — *Oxyde de phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène.*

Préparation de l'oxyde. Isomérisation. Formation de phényl-orthométhoxyphényl- éthanal.

Oxydation du phényl- orthométhoxyphényl- éthanal.

§ 3. — *Iodhydrine du phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthanediol.*

Préparation de l'iodhydrine. Enlèvement de HI. Formation d'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 3.

Préparation synthétique de l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1.

CHAPITRE II

Phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène. Oxyde et iodhydrine

§ 1. — *Phényl 1 méthaméthoxyphényl 1 éthylène.*

Métaméthoxybenzophénone.

Action de la métaméthoxybenzophénone sur l'iodure de magnésium méthyle.

§ 2. — *Oxyde de phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène.*

Préparation de l'oxyde. Isomérisation. Formation de phényl-métaméthoxyphényl- éthanal.

Oxydation du phényl- métaméthoxyphényl- éthanal.

§ 3. — *Iodhydrique du phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthanediol.*

Préparation de l'iodhydrique. Enlèvement de HI. Formation de métaméthoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1.

Coupure de la métaméthoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1.

CHAPITRE III

Orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.

Oxyde et iodhydrique

§ 1. — *Orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.*

Méthyl- orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol 2-4' diméthoxybenzophénone.

Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.

§ 2. — *Oxyde d'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.*

Préparation de l'oxyde. Isomérisation. Formation d'orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- éthanal.

Oxydation de l'orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- éthanal.

§ 3. — *Iodhydrique de l'orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- éthanediol.*

Préparation de l'iodhydrique. Enlèvement de HI. Formation d'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2.

Coupure de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2.

CHAPITRE IV

Métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène

Oxyde et iodhydrique

§ 1. — *Métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.*

Méthyl- métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol. 3-4' diméthoxybenzophénone.

Préparation du métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.

§ 2. — *Oxyde de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.*

Action de l'acide perbenzoïque sur le métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène. Isomérisation du produit résultant. Formation de métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- éthanal.

Oxydation du métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- éthanal.

Dérivé perbenzoylé du carbure éthylénique.

§ 3. — *Iodhydrique du métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthanediol.*

Préparation de l'iodhydrique. Enlèvement de HI. Formation de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1.

Coupure de la métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1.

Cétones dérivées de la métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1.

CONCLUSIONS

Conclusions expérimentales

Oxydes d'éthylène $Ar \overline{CH - O - CH(CH^3)^2}$.

Iodhydriques des aryldiméthylglycols.

Iodhydriques des diarylglycols dissymétriques.

Action de SO^4H^2 concentré sur les aldéhydes trisubstitués.

Conclusions théoriques

Capacités affinitaires des radicaux ortho- méta- et paraméthoxyphényle comparées à celle du phényle.

Aptitudes migratrices des radicaux ortho- méta- et paraméthoxyphényle comparées à celle du phényle.

Réalité de la transposition semipinacolique.

PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons effectué nos recherches à partir de deux types bien distincts de dérivés éthyléniques :



dans lesquels Ar est un radical phényle possédant une fonction éther-oxyde de phénol, tandis que Ar' est, soit un phényle, soit un radical de même nature que Ar mais avec une position différente de la fonction éther-oxyde sur le noyau.

A partir de ces produits nous avons préparé d'une part, les oxydes d'éthylène dont nous avons effectué l'isomérisation et, d'autre part, les iodhydrines que nous avons déshalogénées. En outre, nous avons préparé les glycols appartenant au premier groupe et nous avons étudié leur déshydratation par différents agents.

Comme nous allons le voir, les corps préparés à partir des produits précités présentent dans chaque type de nombreuses analogies et des différences très nettes d'un type à l'autre.

Nous tenons à attirer l'attention sur la nomenclature

que nous avons cru devoir employer. Nous avons souvent utilisé, à la place des notations ortho, méta, para, la numération 2, 3, 4, qui est particulièrement commode dans le cas où, dans la même formule, deux noyaux benzéniques sont tous deux substitués en positions différentes. Les nombres 2, 3, 4 indiquent la position des substituants sur un des noyaux et les nombres 2, 3, 4, affectés d'un indice précisent la position des substituants sur l'autre noyau. C'est ainsi que pour éviter de nommer la cétone suivante : $2\text{CH}^3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$, orthométhoxyphényl-paraméthoxyphényl-méthanone, appellation compliquée et peu euphonique, nous la désignons sous le nom de 2-4' diméthoxybenzophénone ; celui de orthoparadi-méthoxybenzophénone pouvant s'appliquer également à la cétone possédant la constitution suivante :



§ 1. — Généralités sur la préparation des dérivés à fonction éthylénique



Les produits du type 1 ont été préparés par déshydratation des alcools secondaires $\text{Ar} - \text{CHOH} - \text{CH} = (\text{CH}^3)^2$ eux-mêmes obtenus par action des benzaldéhydes monométhoxylés sur le bromure de magnésium isopropyle. Ces carbinols distillent parfaitement sans la moindre trace de déshydratation.

Pour provoquer celle-ci, il suffit de les chauffer à la pression atmosphérique en présence d'un fragment de ponce sulfurique.

Les produits du type 2 ont tous été préparés par déshydratation des alcools tertiaires de formule générale $\text{Ar}' > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, eux-mêmes obtenus par l'action de l'iode de magnésium méthyle sur les benzophénones substituées de formule générale $\text{Ar CO Ar}'$. Ces carbinols se déshydratent tous par distillation sous pression réduite, ils n'ont donc pu être préparés à l'état de pureté que dans les cas où ils sont cristallisés.

Benzophénones substituées : $\text{Ar CO Ar}'$. — Les quatre cétones utilisées dans ce travail ont été préparées par quatre méthodes différentes qui sont décrites en détail dans la partie expérimentale.

Cette variété de méthodes est imposée par la diversité des positions des radicaux méthoxy sur les noyaux. Toutefois, il y a lieu de remarquer que les benzophénones monométhoxylées en ortho et en méta semblaient *a priori* pouvoir s'obtenir par la même méthode, à savoir, condensation du chlorure de l'acide benzoïque monométhoxylé avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Comme nous le verrons plus loin, nous avons été obligé d'abandonner ce procédé dans le cas du dérivé ortho en raison des faibles rendements obtenus.

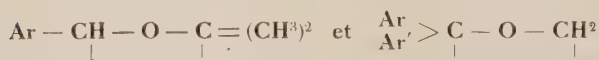
Quant à la 2-4' diméthoxybenzophénone



elle a été préparée par méthoxylation de la 2-4' dioxybenzophénone, résultant elle-même de la condensation d'acide salicylique et de phénol en présence de chlorure stannique. Nous avons observé comme réaction secon-

daire la production de 4-4' dioxibenzophénone. Comme nous avons soigneusement vérifié la pureté de la matière première employée, cette réaction secondaire n'a pu se produire que par une migration dans l'acide salicylique, du radical oxhydyle de la position ortho à la position para, comme nous l'exposerons lors de la description expérimentale de la préparation de cette cétone.

§ 2. — Généralités sur les oxydes d'éthylène



Il n'existe encore actuellement qu'un petit nombre de méthodes pour préparer les oxydes d'éthylène substitués aromatiques.

Certains oxydes ont été obtenus soit par action de la chaleur sur les hydrates d'ammonium quaternaires dérivés d'amino-alcools ⁽¹⁾, soit par élimination d'une molécule d'hydracide dans les iodhydrines ⁽²⁾. Mais ces méthodes ne fournissent que de faibles rendements et ne sauraient être employées dans le cadre de nos recherches. Un gros progrès a été réalisé dans la préparation des oxydes d'éthylène par PRILESJAEFF ⁽³⁾ qui fait agir l'acide perbenzoïque sur les carbures éthyléniques. Quelques perfectionnements ⁽⁴⁾ apportés à cette méthode permirent d'ob-

(1) RABE et HALLENSLEBEN, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **43** (1910), p. 884.

(2) Cf. notamment FOURNEAU et TIFFENEAU, *Comptes rendus Ac. Sc.*, **141** (1905), p. 462; TIFFENEAU, *Ann. Phys. et Chim.*, **10** (1907), p. 180; A. BEHAL et TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **3** (1908), p. 318.

(3) PRILESJAEFF, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **42** (1909), p. 4811; *Journ. chim. russe*, **42** (1910), p. 1387; **43** (1911), p. 609; **44** (1912), p. 613.

(4) Jeanne LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **37** (1925), p. 1597.

tenir l'acide perbenzoïque avec des rendements qui atteignent 95 %. C'est à ce procédé, qui fournit des quantités importantes d'oxydes d'éthylène, que nous avons eu recours. On sait que les oxydations sont plus rapides en milieu chloroformique qu'en milieu étheré (1). Ayant observé dans tous nos essais que les rendements en produit d'isomérisation d'un oxyde sont très défectueux si l'oxydation du carbure s'effectue trop rapidement, nous avons été amené à opérer toujours en solution étherée.

Les carbures du type I s'oxydent normalement. Ils fournissent des oxydes parfaitement stables à leur température de distillation à la pression atmosphérique, mais qui s'isomérisent sans difficulté par chauffage, soit en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, soit en présence d'une trace de chlorure de zinc anhydre.

L'oxyde d'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1:



s'isomérisé dans tous les cas en orthométhoxyphényl 2 butanone 3



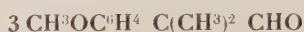
tandis que l'oxyde



donne des produits différents suivant l'agent d'isomérisation

(1) Jeanne LÉVY et R. LAGRAVE, *loc. cit.*

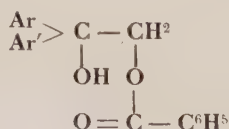
sation : en présence de terre d'infusoires il fournit le méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1



tandis qu'en présence d'une trace de chlorure de zinc anhydre, il y a production de métaméthoxyphényl 2 butanone 3



Les dérivés du type 2, au contraire, s'oxydent très rapidement. Leurs oxydes n'ont pas pu être isolés à l'état de pureté. Si on les distille immédiatement, on obtient toujours à côté d'acide benzoïque un produit à fonction aldéhydique. Cependant nous avons remarqué, lors de nos dernières expériences et notamment dans le cas du 3-4' diméthoxyphényl éthylène dissymétrique, que le produit brut d'oxydation abandonné très longtemps à lui-même à basse température, se solidifie lentement, presque dans la totalité de sa masse. Nous avons été amené, comme nous l'exposerons dans la partie expérimentale à attribuer à ce solide la constitution suivante :



Ainsi la fixation d'acide perbenzoïque sur un produit à fonction éthylénique $\text{Ar}' > \text{C} = \text{CH}^2$, s'effectue par fixation de l'oxhydryle sur un des carbones de la double liaison et du radical arylé sur l'autre. Il y a alors lieu de se

demander si l'action de l'acide perbenzoïque sur une double liaison ne conduit pas toujours primitivement à un tel dérivé benzoylé de glycol, plus ou moins stable, qui par élimination d'une molécule d'acide benzoïque, donnerait ultérieurement naissance à l'oxyde éthylénique. Des expériences en cours, dans le laboratoire de M. TIFFENEAU élucideront ce problème et permettront peut-être de fixer les conditions suivant lesquelles on doit enlever à de tels corps l'acide benzoïque, pour former à volonté l'oxyde ou son produit d'isomérisation.

§ 3. — *Généralités sur la préparation des iodhydrines*

Les iodhydrines ont été préparées en faisant agir l'iode sur les carbures en solution dans l'éther aqueux, en présence d'oxyde jaune de mercure. Cette réaction a été étudiée par LIPPMANN ⁽¹⁾ et BOUGAULT ⁽²⁾ et utilisée maintes fois par M. TIFFENEAU et ses élèves. Dans le cas présent, elle nous fournit des iodhydrines dont nous avons fixé la constitution en les transformant, par enlèvement d'acide iodhydrique, en produits aldéhydiques ou cétoniques facilement identifiables au moyen de leurs dérivés cristallisés.

§ 4. — *Aldéhydes obtenus par isomérisation des oxydes ou déshalogénéation des iodhydrines*

Les aldéhydes $(\text{CH}^{\text{Ar}})^2 \geq \text{C} - \text{CHO}$, obtenus à partir des

(1) LIPPMANN, *Comptes rendus Ac. Sc.*, **63** (1866), p. 968.

(2) BOUGAULT, *Comptes rendus Ac. Sc.*, **131** (1900), p. 529.

carbures du premier type, traités par l'oxyde d'argent fournissent l'acide correspondant $\begin{matrix} (CH^3)^2 \\ Ar \end{matrix} \geq C - CO^2H$.

Les aldéhydes $\begin{matrix} Ar \\ Ar' \end{matrix} > CH - CHO$, préparés par isomérisation des oxydes du deuxième type, sont des corps très fragiles, se résinifiant notablement à la distillation sous pression réduite. Ils ne distillent pas à point fixe, même régénérés de leurs combinaisons bisulfoniques.

Un oxydant doux, comme l'oxyde d'argent, ne fournit pas l'acide correspondant. La molécule est coupée et on n'obtient pas autre chose, comme produit acide que de l'acide benzoïque, méthoxylé ou non, suivant le cas.

§ 5. — Généralités sur les glycols $Ar - CHOH - COH - (CH^3)^2$

Nous n'avions tout d'abord envisagé la préparation et la déshydratation de ces glycols que dans le but de faciliter l'identification des produits aldéhydiques ou cétoniques obtenus à partir des oxydes ou des iodhydrines et alors que nous pensions ne pouvoir préparer par d'autres méthodes certains isomères. Cette série d'expériences a fourni, en outre, comme nous l'avons vu, quelques constatations intéressantes en ce qui concerne la transposition aldéhydo-cétonique.

Les glycols étudiés ici ont été préparés par action de l'iodure de magnésium méthyle sur les arylglycolates d'éthyle avec des rendements suffisants.

Nous avons effectué leur déshydratation au moyen d'acide sulfurique à des dilutions différentes. Tandis que dans les deux cas qui nous intéressent, l'acide dilué au cinquième nous a fourni, sans difficulté technique, des

aldéhydes trisubstitués, l'acide sulfurique concentré nous a permis d'isoler des aryl-butanones $\text{Ar} \begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{CH CO CH}^3$, avec des rendements très inférieurs.

Transposition aldéhydo-cétonique. — Afin d'apporter une contribution à l'étude de la transposition étudiée par DANILOFF (1), nous avons traité les aldéhydes trisubstitués, préparés à partir des glycols, par l'acide sulfurique concentré à 0°. Les deux aldéhydes considérés ont donné naissance aux aryl-isopropyl-cétones $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CH} (\text{CH}^3)^2$ identifiées par comparaison directe avec les mêmes cétones préparées synthétiquement par oxydation des alcools correspondants.

(1) DANILOFF, *Journ. chim. russ.*, **49** (1917), p. 282; **51** (1919), p. 97; *Centr. Bl.* 1923 (III), pp. 760, 761, 1017.

DEUXIÈME PARTIE

CAPACITÉS AFFINITAIRES. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. Oxyde correspondant. Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2 et iodhydrine correspondante.

Nous avons préparé d'une part l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 (Syn. diméthyl 1-1 orthométhoxyphényl 2 éthylène) et à partir de ce carbure l'oxyde et l'iodhydrine correspondants, d'autre part l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2 que nous avons déshydraté par divers procédés. Les méthodes que nous avons employées sont décrites ci-dessous :

§ 1. — *Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1*



Ce carbure a été préparé par déshydratation de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1.

a) **Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1.** (Syn. isopropyl-orthométhoxyphényl-carbinol). — Cet alcool a

été préparé par action de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque sur le bromure de magnésium isopropyle.

Préparation de l'orthométhoxybenzaldéhyde. — BAEYER et VILLIGER⁽¹⁾ préparent cet aldéhyde en méthylant l'aldéhyde salicylique au moyen de sulfate de méthyle et de potasse double normale. Nous avons cherché s'il n'était pas possible d'employer de la potasse tétranormale ce qui permet de traiter à la fois 150 grammes environ d'aldéhyde salicylique dans un ballon de 2 litres. Nous avons trouvé qu'un tel perfectionnement pouvait très bien être apporté à cette méthode à condition de régler soigneusement la température au moyen d'un mélange réfrigérant.

Voici un exemple de méthylation portant sur 150 g. d'aldéhyde salicylique : Dans un ballon de 2 litres on dissout l'aldéhyde salicylique refroidie à 0° dans 137 g. de potasse (2 mol.) en solution tétranormale également refroidie à 0°. Sitôt la dissolution obtenue, ce qui est presque instantané, on verse d'un seul coup 193 grammes de sulfate de diméthyle (1 mol. 1,4) et on agite aussitôt énergiquement pendant 15 à 20 minutes. La température croît jusqu'à 39°.

On refroidit alors à nouveau à 10° puis on verse une solution refroidie de 34 grammes de potasse (1/2 mol.) et on agite environ 15 minutes avec 77 grammes de sulfate de diméthyle, ce qui élève la température jusqu'à 26°.

On répète cette dernière opération d'abord avec des quantités identiques puis avec des quantités deux fois moindres en refroidissant chaque fois le ballon à 20°.

(1) BAEYER et VILLIGER, *Ber. d. deut. chem. Ges.*, **35** (1902), p. 3023.

Au cours des nombreux essais que nous avons effectués, nous n'avons jamais observé la décoloration signalée par BAEYER et VILLIGER, mais seulement un changement de coloration. A la fin de l'opération nous avons remplacé les essais au chlorure de baryum effectués par ces auteurs, pour indiquer le terme de la réaction, par de soigneux lavages de l'aldéhyde méthoxylé en solution étherée au moyen de soude ou mieux de potasse à environ 10 %. La distillation doit être ensuite faite soigneusement et dans d'étroites limites, si l'on veut éviter que le produit ne s'altère spontanément en prenant une coloration violacée de plus en plus foncée.

Le rendement n'est pas indiqué par BAEYER et VILLIGER. Nous avons obtenu jusqu'à 84 % de la théorie (4).

Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1. — A une solution de bromure de magnésium isopropyle préparée avec 162 g. de bromure d'isopropyle, 31 g. de magnésium et 350 à 400 cm³ d'éther anhydre, on ajoute lentement 90 g. d'aldéhyde orthométhoxybenzoïque dissous dans environ deux fois son volume d'éther anhydre (2 mol. de dérivé halogéné pour 1 mol. d'aldéhyde). On laisse reposer jusqu'au lendemain. Dans nos premiers essais, ayant décomposé le complexe au moyen de l'acide sulfurique à 20 % nous avons observé la déshydratation d'une petite quantité du carbinol, ainsi que la production d'une faible proportion, variable d'ailleurs

(4) Il existe une autre méthode due à A. KATSHALOWSKY et V. KOSTANECKI (*Ber. d. deut. chem. ges.*, **37** (1904), p. 2347, dans laquelle la solution est portée à l'ébullition. Les auteurs n'indiquent pas le rendement. Nous avons essayé cette méthode qui nous a donné un rendement de beaucoup inférieur à celui obtenu dans le procédé décrit ci-dessus.

d'une expérience à l'autre, d'un polymère du carbure que nous décrirons plus loin. Pour éviter ces réactions secondaires, nous avons utilisé, pour solubiliser la magnésie, l'acide acétique dilué. Le carbinol obtenu distille exempt de carbure et de polymère à 133° sous 14 mm. Le rendement atteint 93 % de la théorie. $D_{16}^{16} = 1,04$ $n_D^{16} = 1,524$.

Analyse. — Substance : 0,1950 ; $CO^2 = 0,5220$; $H^2O = 0,1571$; trouvé : C % = 73,02 ; H % = 8,95 ; calculé pour $C^{11}H^{16}O^2$: C % = 73,33 ; H % = 8,89.

b) Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. — On place l'alcool dans un ballon à distiller dans lequel on introduit un tout petit fragment de ponce sulfurique et on chauffe à la pression atmosphérique. Dès que la déshydratation se produit, on entretient la réaction, s'il y a lieu, par un léger chauffage ; puis on laisse refroidir et on distille sous pression réduite. Si l'élévation de la température de la vapeur montre qu'il reste de l'alcool non déshydraté on introduit un nouveau fragment de ponce sulfurique et on chauffe à nouveau à la pression atmosphérique. Le rendement est presque quantitatif.

Le carbure distille incolore à 109° sous 14 millimètres.

$D_0^0 = 1,01$ $n_D^{17} = 1,545$.

Analyse. — Substance : 0,178 ; $CO^2 = 0,534$; $H^2O = 0,138$; trouvé : C % = 81,79 ; H % = 8,61 ; calculé pour $C^{11}H^{14}O$: C % = 81,48 ; H % = 8,64.

Dimère de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. — Ce corps est obtenu en petites proportions quand on décompose le complexe magnésien d'isopropyl-orthométhoxyphényl-carbinol au moyen de l'acide sulfu-

possibles, à savoir le diméthyl- orthométhoxyphényl-
éthanal $\left[2 \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \text{ > } \text{C} - \text{CHO} \right]$ et la méthyl 2 orthomé-
thoxyphényl 3 propanone 3 $[2 \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \text{ CO CH}(\text{CH}_3)_2]$
ont été préparés et fournissent des semicarbazones cris-
tallisées différentes de celle obtenue à partir du produit
d'isomérisation de l'oxyde. La formation de l'orthomé-
thoxyphényl 2 butanone 3 par isomérisation de l'oxyde
permet d'admettre que la capacité affinitaire du radical
orthométhoxyphényle augmentée de celle de l'atome d'hy-
drogène est supérieure à celle de deux radicaux méthyle.

Préparation de l'oxyde d'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1

A une solution étherée d'acide perbenzoïque sus-
ceptible de fournir 3 g. 35 d'oxygène actif, on ajoute
30 grammes de carbure dissous dans l'éther (léger excès
d'oxygène actif). Le volume total de la solution est de
540 cm³. On laisse la réaction commencer dans un mé-
lange réfrigérant. La solution reprend peu à peu la
température ambiante. Il faut environ 80 heures pour que
l'oxydation soit terminée. On neutralise la solution au
moyen de la soude diluée, on évapore l'éther et on dis-
tille. On obtient ainsi 25 g. d'oxyde d'éthylène correspon-
dant au carbure initial soit 70 % de la théorie. Cet oxyde
distille à 115° sous 14 mm. et à 237-240° à la pression atmos-
phérique, sans s'isomériser. $D_0^0 = 1,06$ $n_D^{15} = 1,517$.

Analyse. — Substance : 0,1943 ; CO² = 0,5346 ; H²O = 0,1379 ; trouvé :
C % = 75,04 ; H % = 7,88 ; calculé pour C¹¹H¹⁴O² : C % = 74,15 ;
H % = 7,86.

Isomérisation de l'oxyde d'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. Formation d'orthométhoxyphényl 2 butanone 3. — On place l'oxyde dans un ballon à distiller dans lequel on introduit, soit de la terre d'infusoires agglomérée, soit une trace de chlorure de zinc anhydre et on chauffe à la pression atmosphérique. A un moment donné, il se produit une vive effervescence qui traduit l'isomérisation de l'oxyde. On l'entretient, s'il y a lieu, par un chauffage modéré. Dans l'isomérisation par le chlorure de zinc, on transvase de préférence dans un autre ballon avant de distiller, pour éviter la résinification. Enfin, on distille le produit isomérisé sous pression réduite.

a) *Propriétés et dérivé de l'orthométhoxyphényl 2 butanone 3.* — Cette cétone, qui provient de l'isomérisation de l'oxyde précédent, distille très légèrement colorée en jaune à 127-128° sous 14 millimètres. Rendement à partir de 30 grammes d'oxyde : 20 grammes, soit 67 % de la théorie. $D_0^0 = 1,05$ $n_D^{15} = 1,520$.

Sa semicarbazone est préparée en mélangeant à froid quelques grammes du produit cétonique en solution alcoolique avec le même poids de chlorhydrate de semicarbazide et le même poids d'acétate de sodium dissous ensemble dans le minimum d'eau. On ajoute ensuite de l'alcool, s'il y a lieu, jusqu'à rendre la solution homogène. Si la semicarbazone ne précipite pas spontanément, on attend jusqu'au lendemain avant d'ajouter de l'eau par petites quantités. C'est cette même méthode que nous avons employée pour toutes les semicarbazones que nous avons préparées et nous ne répéterons plus cette description.

La semicarbazone de l'orthométhoxyphényl 2 butanone 3 se fait instantanément. Cristallisée dans l'alcool, elle fond à 222° (1).

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,133; volume d'azote : 20 cm^3 3; $\text{H} = 770$; $t = 17$; 1 $\text{cm}^3 = 1 \text{ mg. } 17$; trouvé : $\text{N} \% = 17,8$; calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{N}^3$: $\text{N} \% = 17,8$.

b) *Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1.* — Cette cétone a été préparée en oxydant l'isopropyl- orthométhoxyphényl-carbinol, dont nous avons vu précédemment la préparation. On emploie la quantité théorique d'un mélange sulfochromique. Les proportions des divers réactifs sont les mêmes que celles utilisées par STOERMER et FRIDERICI (2) dans la préparation de l'orthométhoxybenzophénone (3). Cette oxydation fournit, dans une proportion supérieure à 50 %, de l'orthométhoxybenzaldéhyde, par coupure de la molécule, aldéhyde qui n'est pas oxydé en acide parce que nous n'employons pas une quantité suffisante de mélange oxydant. La séparation complète de cet aldéhyde et de la cétone cherchée dont le point d'ébullition est 125-126° sous 14 millimètres est impossible par distillation, tout au moins avec les quantités relativement petites avec lesquelles nous avons opéré. On peut évidemment traiter le tout par une solution concentrée de bisulfite de sodium, qui permet la séparation de l'aldéhyde à l'état de combinaison bisulfitique, mais il est tout aussi simple de trans-

(1) Lorsqu'un point de fusion sera donné dans ce travail, sans indication du moyen par lequel il a été pris, c'est qu'il s'agira du Bloc Maquenne.

(2) STOERMER et FRIDERICI, *Ber. d. dent. chem. ges.*, **41** (1908), p. 332.

(3) Comme nous n'avons pas mis au point la préparation de cette cétone, dont nous n'avons besoin que de petites quantités, nous ne donnons pas une description plus complète de l'oxydation sulfochromique. On trouvera plus loin (3^e partie, chap. I, § 1), un exemple plus détaillé d'oxydation sulfochromique.

former en semicarbazone le produit de la réaction après distillation. La semicarbazone de l'aldéhyde est très insoluble dans l'alcool et se forme instantanément, on l'essore et la semicarbazone de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1 ne précipite dans le filtrat qu'après addition d'un grand excès d'eau. Cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole, elle est fusible à 118°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,133; volume d'azote ; 20 cm³ 7; H = 762; t = 16; 1 cm³ = 1 mg. 163; trouvé : N % = 18,1; calculé pour C¹²H¹⁷O²N³ : N % = 17,8.

§ 3. — *Iodhydrique de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2. Enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à cette iodhydrique au moyen du nitrate d'argent. Formation de méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1.*

Cette iodhydrique a été préparée en faisant agir l'iode, en présence d'oxyde jaune de mercure, sur le carbure en solution dans l'éther aqueux, réaction étudiée par LIPPMANN⁽¹⁾, puis par BOUGAULT⁽²⁾ et souvent appliquée depuis par M. TIFFENEAU et ses élèves, à l'étude de la fixation de l'acide hypoiodeux sur de nombreux carbures éthyléniques.

Dans le cas présent, elle peut se formuler comme il suit :



Sans isoler l'iodhydrique ainsi formée, on lui enlève une molécule d'acide iodhydrique en agitant sa solution étherée avec une solution concentrée de nitrate d'argent.

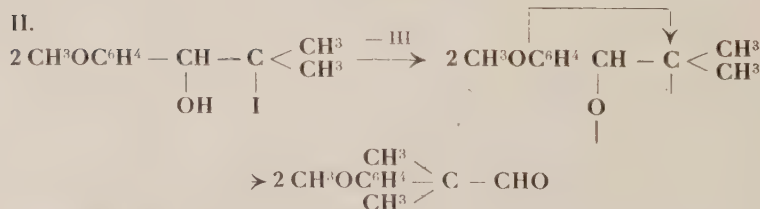
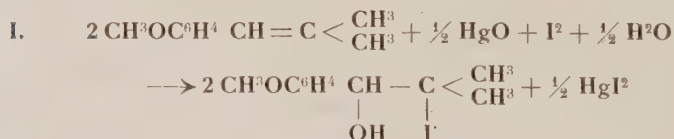
(1) LIPPMANN, *Comptes rendus Ac. Sc.*, **63** (1866), p. 968.

(2) BOUGAULT, *Comptes rendus Ac. Sc.*, **131** (1900), p. 529.

On obtient ainsi le méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1, identifié par oxydation en un acide contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'aldéhyde lui-même. Ce résultat permet d'admettre que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1, l'iode se fixe sur le carbone disubstitué, alors que l'oxydryle se place sur le carbone voisin du radical aromatique (schéma I). L'enlèvement de HI à une telle iodhydrine est suivi de la migration du radical aromatique (schéma II).

Ces faits nous permettent d'admettre que la capacité affinitaire du radical orthométhoxyphényl augmentée de celle de l'atome d'hydrogène est plus grande que celle de deux radicaux méthyle.

Il s'en suit que les capacités affinitaires des radicaux ortho- et paraméthoxyphényle, toutes deux plus grandes que celle de deux radicaux méthyle, ne peuvent être différenciées (1).



(1) La capacité affinitaire du radical paraméthoxyphényle, augmentée de celle de l'atome d'hydrogène est plus grande que celle de deux radicaux méthyle (M. TIRFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, **41** (1927), p. 416).

Préparation de l'iodhydrine de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2. Formation de méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1.

Dans un flacon muni d'un bon bouchon, on ajoute à 20 grammes de carbure en solution dans environ 100 cm³ d'éther saturé d'eau, 28 grammes d'oxyde jaune de mercure (léger excès) finement pulvérisé et, par petites portions, de l'iode pulvérisé, en agitant constamment. On fixe à peu près la quantité théorique d'iode, soit 30 g. 5. Lorsque la persistance de la coloration indique qu'il ne se fixe plus d'iode, on décante, rince l'iodure de mercure à l'éther, on agite la solution étherée avec quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'iodure de potassium, puis avec de l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration. On décante l'eau et on ajoute à l'éther une solution de 31 grammes de nitrate d'argent dans le même poids d'eau. On laisse en réaction jusqu'au lendemain en agitant fréquemment. Après s'être assuré qu'une nouvelle adjonction de nitrate d'argent ne précipite plus d'iode, on évapore l'éther et on entraîne le résidu à la vapeur d'eau. Tout est entraîné, sauf les résines, ce qui donne une première purification très satisfaisante. On reprend à l'éther que l'on évapore et on distille le résidu.

Propriétés et dérivés du méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1. — Préparé par ce procédé, cet aldéhyde distille très légèrement coloré en jaune à 125-126° sous 14 mm. Le rendement, après deux rectifications, est de 10 g., soit 45 % de la théorie $D_4^{20} = 1,05$ $n_D^{15} = 1,528$.

a) *Semicarbazone*. — Cristallisée dans l'alcool, elle fond à 192°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,156; volume d'azote ; 24 cm³ 3; H = 166; t = 14,5; 1 cm³ = 1 mg. 179; trouvé : N % = 18,3; calculé pour C¹²H¹⁷O²N³ : N % = 17,8.

b) *Acide*. — On peut oxyder cet aldéhyde en acide par l'oxyde d'argent en opérant de la manière suivante : on dissout 4 grammes d'aldéhyde dans l'alcool; on ajoute 8 grammes de nitrate d'argent dissous dans le minimum d'eau et on ajoute de l'alcool pour homogénéiser. On ajoute ensuite 8 grammes de potasse finement pulvérisée et on chauffe au bain-marie à reflux une demi-heure. On filtre, on rince la partie solide à l'alcool, on ajoute un peu d'eau au filtrat et on distille la majeure partie de l'alcool. On épuise l'eau à l'éther, on acidifie l'eau et l'épuise de nouveau à l'éther que l'on évapore. On obtient ainsi environ 2 grammes d'acide diméthyl- orthométhoxyphényl- acétique. Très soluble dans le benzène et l'alcool. Cristallisable dans l'eau, il fond à 128°.

Analyse. — Substance : 0,1789; CO² = 0,4456; H²O = 0,1188; trouvé : C % = 67,93; H % = 7,37; calculé pour C¹¹H¹³O³ : C % = 68,04; H % = 7,22.

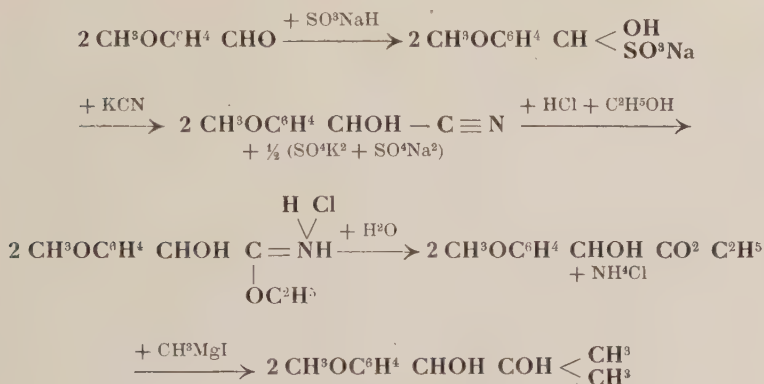
§ 4. — *Orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2*

Ce glycol a été préparé par la succession de réactions suivante :

La combinaison bisulfite cristallisée de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque, traitée par une solution de cyanure de potassium, fournit un nitrile-alcool. Celui-ci, en

solution dans l'éther bien desséché, traité par un courant d'acide chlorhydrique sec en présence d'alcool absolu, fournit le chlorhydrate d'imino-éther, lequel, en présence d'eau, s'hydrolyse en éther-sel, sur lequel on fait réagir l'iodure de magnésium méthyle.

Voici le schéma des réactions énumérées ci-dessus :

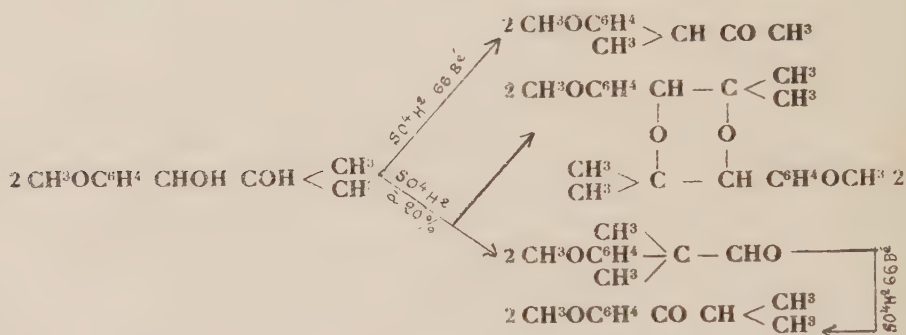


Ce glycol a été déshydraté par divers procédés.

L'acide sulfurique concentré entraîne la formation d'orthométhoxyphényl 2 butanone 3, en même temps qu'il résinifie en partie le glycol, en dépit de toutes précautions. L'acide sulfurique à 20 % produit du méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1 et une petite quantité d'oxyde diéthylénique. Enfin le méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1 se transforme sous l'action de l'acide sulfurique concentré en orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1, différente de la cétone obtenue par action du même acide sur le glycol.

Les divers résultats obtenus au cours des expériences

sur la déshydratation du glycol sont résumés dans le tableau ci-dessous :



Orthométhoxyphényl 1 ol 1 éthane nitrile. — (Syn. Nitrile de l'acide orthométhoxyphényl glycolique) $2 \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 \text{ CHO} \text{ CN}$. — La préparation de la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque, ainsi que l'action du cyanure de potassium sur cette combinaison, sont très bien décrites par CZAPLICKI, v. KOSTANECKI et LAMPE (1). Ces auteurs remplacèrent l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde, par l'action du cyanure de potassium sur sa combinaison bisulfitique. Ils donnent ce remplacement comme une application d'un brevet, pris au nom de la Chemischen Fabrik par HOFMANN et SCHÆTENSACK (2) pour la fabrication de l'acide phénylglycolique. C'est ce procédé de CZAPLICKI que nous avons utilisé. Le nitrile avait déjà été préparé au moyen de l'aldéhyde et de l'acide cyanhydrique par VOSWINCKEL (3).

(1) CZAPLICKI, v. KOSTANECKI et LAMPE. *Ber. d. deut. chem. ges.*, **42** (1909), p. 828.

(2) D. R. P., 85.230 *Friedl. Bd.*, IV, p. 160.

(3) VOSWINCKEL, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **15** (1882), p. 2025.

Chlorhydrate d'iminoéther de l'orthométhoxyphényl 1 ol 1 éthanoate d'éthyle. — On ne cherche pas à isoler la cyanhydrine de la solution étherée où elle se trouve à la suite de la réaction du cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque. On sèche soigneusement cette solution pendant quelques heures sur du sulfate de soude et du chlorure de calcium renouvelés plusieurs fois. Puis on ajoute à cette solution la quantité équimoléculaire d'alcool absolu et on fait passer un courant d'acide chlorhydrique desséché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré. Il est très important de surveiller soigneusement la température. Au début, on refroidit dans la glace pendant quelques minutes, mais ensuite il ne faut refroidir de telle sorte que la température de la solution ne dépasse pas 20 à 25°. Si l'on refroidit davantage, l'éther dissout de grandes quantités d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, le chlorhydrate d'iminoéther est extrêmement soluble et ne peut être ensuite obtenu qu'au prix de grandes difficultés. En réglant la température comme il vient d'être dit, on opère comme il suit : Au bout d'une dizaine de minutes de passage de gaz, on se procure facilement un germe de chlorhydrate en diluant d'éther anhydre un petit prélèvement de la solution. On place un germe dans la solution et s'il ne réussit pas à faire débiter la précipitation pendant le passage de gaz chlorhydrique, on ajoute de nouveau un germe, à quelques minutes d'intervalle, autant de fois qu'il est nécessaire.

Lorsque l'on juge que la précipitation est complète, ce qui est naturellement fonction du poids de matière employé et de la vitesse du courant, mais ne doit pas

normalement excéder 30 à 40 minutes, on essore le chlorhydrate d'imino-éther, en le lavant avec un peu d'éther anhydre et on l'ajoute, après quelques minutes d'abandon à l'air, dans un grand excès d'eau. On attend jusqu'au lendemain avant d'épuiser à l'éther, l'éther-sel formé.

Orthométhoxyphényl 1 ol 1 éthanoate d'éthyle. (Syn. Orthométhoxyphényl glycolate d'éthyle). Cet éther-sel est préparé comme il vient d'être dit. On évapore l'éther et on distille le résidu. Le rendement est de 30 grammes à partir de 72 grammes de combinaison bisulfite, soit environ 50 % pour l'ensemble des opérations. L'éther-sel distille légèrement coloré en jaune à 168° sous 14 millimètres. $D_{21}^{21} = 1,16$ $n_D^{21} = 1,521$.

Analyse. — Substance : 0,190 ; $CO^2 = 0,434$; $H^2O = 0,1137$; trouvé : C % = 62,42 ; H % = 6,65 ; calculé pour $C^{11}H^{14}O^4$: C % = 62,85 ; H % = 6,66.

Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2

A une solution d'iodure de magnésium méthyle préparée au moyen de 82 grammes d'iodure de méthyle, 14 grammes de magnésium et 200 cm^3 environ d'éther anhydre, on ajoute peu à peu 30 grammes d'éther-sel dissous dans 50 à 60 cm^3 d'éther anhydre (4 mol. d'iodure de méthyle). On chauffe une demi-heure au bain-marie et décompose le complexe par la glace et l'acide sulfurique à 20 %.

Le glycol distille légèrement coloré en jaune à 162-164° sous 14 millimètres. Après refroidissement, il est

extrêmement visqueux. Rendement 21 grammes, soit 74 % de la théorie. $n_D^{21} = 1,530$.

Analyse. — Substance : 0,1884 ; $\text{CO}_2 = 0,461$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1315$; trouvé : C % = 66,74 ; H % = 7,76 ; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^3$: C % = 67,34 ; H % = 8,16.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le glycol. —

Le principe du mode opératoire est le suivant : Dans de l'acide sulfurique concentré refroidi entre 0 et -5° on laisse tomber le glycol, par petites portions, en évitant tout échauffement. On laisse en contact à la même température pendant un temps variable suivant la nature du glycol. L'expérience seule peut fixer, par l'examen des résultats, sur la meilleure durée de réaction. Elle peut varier de 5 à 45 minutes et même davantage. Le glycol se dissout. On verse ensuite dans un excès d'eau glacée. On épuise à l'éther et lave soigneusement la solution étherée plusieurs fois à l'eau, puis on évapore et distille. Dans le cas présent la difficulté était grande, par suite de l'extrême viscosité du glycol qui n'a pas cristallisé au cours de nos expériences. Le glycol tombant en gros filet visqueux échappe à la réaction dans la presque totalité de sa masse. Nous avons essayé d'attendre suffisamment longtemps pour que la dissolution se produise, ce qui a également nécessité de laisser légèrement remonter la température. Nous avons également essayé de solubiliser le glycol (4 grammes) dans un peu d'acide acétique (3 cm^3) en opérant à -5° et laissant 10 minutes en réaction. Dans ces deux séries d'essais, nous n'avons pu distiller les résines obtenues.

Le seul mode opératoire qui nous ait donné un résultat

est le suivant : 4 grammes de glycol placés dans une petite ampoule ont été chauffés à 25° environ, ce qui suffit pour diminuer sa viscosité et permet de les ajouter, en petites gouttes, à 100 cm³ environ d'acide sulfurique refroidi à — 10°, — 12°. L'opération a duré 5 minutes. La coloration obtenue est rouge-sang très foncée. La solution acide est alors versée sur de la glace. On a pu, après épuisement à l'éther, distiller quelques décigrammes de produit vers 130° sous 15 millimètres. Le distillat, combiné à la semicarbazide, a donné un dérivé identique à la semicarbazone de l'orthométhoxyphényl 2 butanone 3 déjà obtenue par isomérisation de l'oxyde d'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1.

Action de l'acide sulfurique à 20 % sur le glycol. — On chauffe à l'ébullition de l'eau et à reflux 5 grammes de glycol avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 20 %. On épuise à l'éther, on lave la solution étherée à l'eau, on évapore et on distille. On obtient, d'une part, 3 g. 5 de produit distillant à 125-127° sous 14 millimètres identifié avec le méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1, déjà obtenu à partir de l'iodhydride de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2, d'autre part une petite quantité de produit distillant beaucoup plus haut que le glycol. Il s'agit vraisemblablement de l'oxyde diéthylénique, que nous n'avons pu identifier de manière probante parce que nous ne disposions pas d'une quantité suffisante de produit.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le méthyl 2 orthométhoxyphényl 2 propanal 1. — Après avoir effectué quelques essais, nous nous sommes arrêté à la technique

suivante : 2 g. 5 d'aldéhyde ont été versés sur 75 cm³ d'acide à — 5° et laissés en contact 30 minutes. Malgré une résinification apparente, 1 g. 3 de produit a été distillé à 128-129° sous 16 millimètres. Le distillat a été combiné à la semicarbazide. Il s'est déposé tout d'abord 1 à 2 décigrammes de semicarbazone d'aldéhyde non attaqué. Après filtration, le filtrat étendu d'eau a fourni la semicarbazone de l'orthométhoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1, dont nous avons décrit la préparation synthétique au § 2.

CHAPITRE II

Métaméthoxyphényl 1 Méthyl 2 Propène 1. Oxyde correspondant. Métaméthoxyphényl 1 Méthyl 2 Propanediol 1-2 et Iodhydrique correspondante

Nous avons préparé d'une part le métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 et à partir de ce carbure l'oxyde et l'iodhydrique correspondants, d'autre part le glycol que nous avons déshydraté par divers procédés. Les méthodes que nous avons employées sont décrites ci-dessous.

§ 1. — *Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1*



Ce carbure a été préparé par déshydratation du métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1, lui-même obtenu par action de l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque sur le bromure de magnésium isopropyle.

a) Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanol 1 (Syn. Isopropyl métaméthoxyphényl-carbinol). — On prépare une solution de bromure de magnésium isopropyle en employant 108 grammes de bromure d'isopropyle, 21 grammes de magnésium et 300 centimètres cubes environ d'éther anhydre. On y fait tomber lentement une solution de 60 grammes d'aldéhyde métaméthoxybenzoïque (1),

(1) La même méthode que pour la méthylation de l'aldéhyde salicylique (chap. I^{er} § 1) nous a donné un rendement de 95 %.

préparé à partir de l'aldéhyde métaoxybenzoïque ⁽¹⁾, dans environ son volume d'éther anhydre (2 mol. de dérivé halogéné pour 1 mol. d'aldéhyde). On laisse reposer une nuit et on décompose le complexe magnésien par la glace et l'acide sulfurique à 20 %.

L'alcool distille parfaitement incolore à 130° sous 12 millimètres. Rendement 75 grammes soit 94 % de la théorie. $n_D^{15} = 1,524$; $D_{18}^{18} = 1,04$.

Analyse. — Substance : 0,192; $CO_2 = 0,5132$; $H_2O = 0,1543$; trouvé : C % = 72,94; H % = 8,93; calculé pour $C^{11}H^{16}O^2$: C % = 73,33; H % = 8,89.

(a) Préparation du métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. — On déshydrate l'alcool par un procédé exactement semblable à celui qui a été décrit pour la préparation de l'isomère ortho ⁽²⁾, c'est-à-dire en le chauffant dans un ballon à distiller, en présence d'un petit fragment de ponce sulfurique, à la pression atmosphérique. Le carbure distille incolore à 110° sous 12 millimètres. $D_{16}^{16} = 0,97$; $n_D^{17} = 1,543$.

Analyse. — Substance : 0,1855; $CO_2 = 0,553$; $H_2O = 0,1446$; trouvé : C % = 81,29; H % = 8,66; calculé pour $C^{11}H^{14}O$: C % = 81,48; H % = 8,64.

Nous n'avons pas observé la production de dimère comme dans la préparation de l'isomère ortho.

(1) L'aldéhyde métaoxybenzoïque qui nous a servi au cours de nos expériences nous a été obligeamment fourni par les Etablissements KUHLMANN et par la Société pour l'Importation de Matières colorantes et de Produits chimiques. Nous sommes heureux de leur adresser ici nos vifs remerciements.

(2) Cf. chap. I, § 1 (B).

Il est donc facile de provoquer la coupure de la liaison oxydique, soit avec le carbone monosubstitué, soit avec le carbone disubstitué et on peut conclure de ce fait que la capacité affinitaire du radical métaméthoxyphényle augmentée de celle de l'atome d'hydrogène est très voisine de celle de deux radicaux méthyle. De plus, il est logique d'admettre que la réaction normale est celle qui est provoquée par la terre d'infusoires qui, contrairement au chlorure de zinc, ne possède aucune activité chimique propre à la température de l'expérience et ne semble pas pouvoir agir autrement que comme catalyseur ; d'où l'on pourrait donc conclure que la capacité affinitaire du radical métaméthoxyphényle, augmentée de celle de l'atome d'hydrogène, quoique très voisine de celle des deux radicaux méthyle leur est néanmoins inférieure.

Préparation de l'oxyde de métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1

A une solution étherée d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 2 g. 4 d'oxygène actif on ajoute 22 grammes de carbure dissous dans l'éther. Le volume total de la solution est de 400 cm^3 . On laisse la réaction commencer dans un mélange réfrigérant. La solution reprend peu à peu la température ambiante. Des dosages effectués à quelques heures d'intervalle indiquent qu'il faut 75 heures pour ne plus trouver d'oxygène actif dans la solution. On neutralise la solution au moyen de la soude diluée, on évapore l'éther et distille le résidu.

On obtient ainsi 19 grammes (78 % de la théorie) d'un produit incolore qui est bien l'oxyde puisqu'il ne donne

pas de semicarbazone et s'isomérise en un produit différent. Eb. 127_{17} $D_{20}^{20} = 1,08$; $n_D^{15} = 1,518$.

Analyse. — Substance : 0,208; $CO_2 = 0,5613$; $H_2O = 0,148$; trouvé : C % = 73,59; H % = 7,90; calculé pour $C^{11}H^{11}O^2$: C % = 74,15; H % = 7,86.

Isomérisation de l'oxyde de métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 par la terre d'infusoires. Formation de méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1. — Dans un ballon à distiller dans lequel on a placé quelques agglomérés de terre d'infusoires on chauffe l'oxyde à la pression atmosphérique. A un moment donné il se produit une effervescence qui traduit l'isomérisation que l'on entretient par un chauffage modéré, puis on distille à la pression atmosphérique.

Propriétés et dérivés du méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1. — Préparé par ce procédé cet aldéhyde distille incolore. Le rendement est presque théorique. Son point d'ébullition sous 14 millimètres est de 128° - 129° . $D_{18}^{18} = 1,04$; $n_D^{20} = 1,523$.

a) *Semicarbazone.* — Cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole elle est fusible à 162° .

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,1164; volume d'azote : 18 cm^3 2; H = 763; t = 17; $1\text{ cm}^3 = 1\text{ mg}$. 159; trouvé : N % = 17,9; calculé pour $C^{12}H^{17}O^2N^3$: N % = 17,8.

b) *Acide.* — L'acide se prépare au moyen de l'oxyde d'argent par le procédé décrit pour l'isomère ortho (1^{re} partie, chap. I, § 3). L'acide diméthyl- métaméthoxyphényl- acétique, cristallisé dans l'eau est fusible à 105° .

Isomérisation de l'oxyde de métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 par le chlorure de zinc anhydre. Formation de métaméthoxyphényl 2 butanone 3. — On opère par une méthode exactement semblable à celle que nous avons décrite pour l'isomérisation de l'isomère ortho (1), c'est-à-dire par chauffage à la pression atmosphérique en présence d'une trace de chlorure de zinc anhydre.

a) *Propriétés et dérivé de la métaméthoxyphényl 2 butanone 3.* — Cette cétone distille incolore à 135°-136° sous 16 millimètres. $D_{15}^{15} = 1,06$; $n_D^{15} = 1,522$. Rendement 15 grammes à partir de 22 grammes de carbure.

La semicarbazone est notablement soluble dans l'alcool. Cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole elle fond à 145°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance: 0,1120; volume d'azote: 17 cm^3 7; H = 765; t = 19; 1 cm^3 = 1 mg. 151; trouvé: N % = 18,1; calculé pour $C^{12}H^{17}O^2N^3$: N % = 17,8.

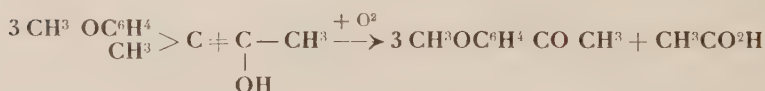
b) *Identification de cette cétone par coupure au moyen du permanganate de potassium.* — Nous avons chauffé au bain-marie jusqu'à décoloration 2 g. 5 de cette cétone avec 3 grammes de permanganate en solution neutre aqueuse à 5 %. Après épuisement à l'éther et neutralisation de la solution éthérée au moyen de la soude diluée, nous avons distillé 1 g. 2 de produit en deux portions sensiblement égales. La première partie combinée à la semicarbazide, a laissé déposer une semicarbazone qui est identique à celle de la métaméthoxyacétophénone que que nous avons préparée synthétiquement par action de

(1) Cf. chap. I, § 2.

la métaméthoxybenzaldéhyde sur l'iodure de magnésium méthyle et oxydation du carbinol résultant. Après cristallisation dans l'alcool les deux semicarbazones ainsi que leur mélange ont comme point de fusion instantanée au bloc Maquenne 196°, alors que KLAGES ⁽¹⁾ a trouvé, après cristallisation dans l'acide acétique 181°-183°, vraisemblablement par chauffage progressif au bain d'acide dans un tube capillaire.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,1337 ; volume d'azote : 24 cm³ 1 ; H = 763 ; t = 19 ; 1 cm³ = 1 mg. 149 ; trouvé : N % = 20,6 ; calculé pour C⁹H¹¹O²N³ : N % = 20,3.

Cette oxydation dont nous donnons ci-dessous le schéma fournit la preuve de l'exactitude de la constitution attribuée à la cétone provenant de l'isomérisation de l'oxyde.



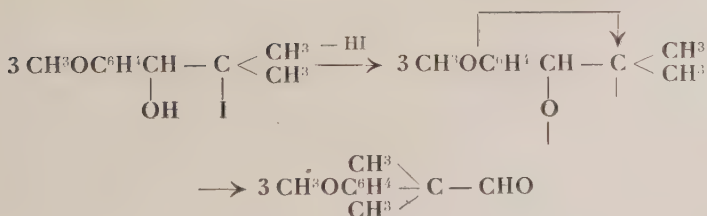
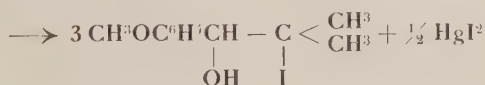
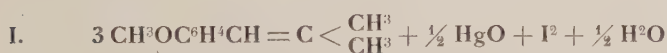
§ 3. — *Iodhydrine du métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2. Enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à cette iodhydrine. Formation simultanée de méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1 et de métaméthoxyphényl 2 butanone 3.*

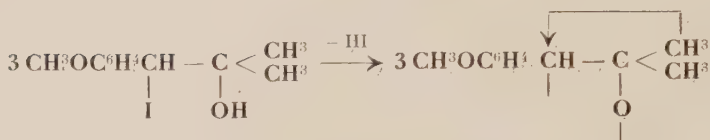
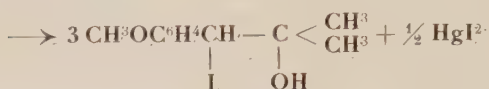
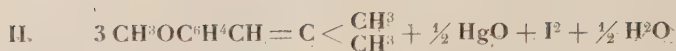
Cette iodhydrine a été préparée par le procédé déjà mentionné au chapitre premier, § 3. L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique fournit simultanément du

(1) KLAGES, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **36** (1903), p. 3591.

méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1 et de la métaméthoxyphényl 2 butanone 3 que nous avons déjà obtenues par isomérisation de l'oxyde. Nous en concluons que l'acide hypoiodéux en présence de métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1 fournit les deux iodhydrines possibles, suivant les schémas I et II ci-dessous. Suivant le schéma I l'iode se fixe sur le carbone disubstitué, l'oxhydryle sur le carbone monosubstitué et l'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique est suivi d'une migration du radical métaméthoxyphényle. Suivant le schéma II, l'iode se fixe sur le carbone monosubstitué, l'oxhydryle sur le carbone disubstitué et l'enlèvement de HI est suivie de la migration du radical méthyle.

De la formation simultanée de deux iodhydrines, on peut conclure que la capacité affinitaire du radical métaméthoxyphényle, augmentée de celle de l'atome d'hydrogène est très voisine de la capacité affinitaire de deux radicaux méthyle.





Ainsi l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène



et la fixation de l'acide hypoiodéux sur le carbure éthylénique correspondant, ont permis d'admettre que la capacité affinitaire de radical métaméthoxyphényle, augmentée de celle de l'atome d'hydrogène, tout en étant très voisine de la capacité affinitaire de deux radicaux méthyle, lui est légèrement inférieure.

Si l'on compare ces résultats à ceux qui sont obtenus à partir du diméthyl-styrolène (1), on peut admettre que le radical métaméthoxyphényle a une capacité affinitaire supérieure à celle du phényle. En effet, si l'isomérisation de l'oxyde de diméthyl-styrolène qui fournit par distillation en présence de terre d'infusoires, comme son homologue métaméthoxylé, l'aldéhyde trisubstitué correspon-

(1) M. TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **29** (1921), p. 809.

dant ne permet pas de différencier ces deux radicaux, l'action de IOH sur le diméthyl-styrolène (1) s'effectuant au contraire suivant un processus unique nous a permis de classer les capacités affinitaires respectives du radical phényle et de son dérivé méthoxylé.

Préparation de l'iodhydrine du métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2. Enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique. Réactions observées.

Dans un flacon muni d'un bon bouchon on ajoute à 23 grammes de carbure en solution dans environ 100 cm³ d'éther saturé d'eau 17 grammes d'oxyde jaune de mercure (léger excès) finement pulvérisé et par petites portions de l'iode pulvérisé en agitant constamment. On ne peut fixer qu'environ 60 % de la quantité théorique d'iode, soit 21 grammes. Lorsque la persistance de la coloration indique qu'il ne se fixe plus d'iode, on décante, rince l'iodure de mercure à l'éther et on agite la solution éthérée avec quelques centimètres cubes d'iodure de potassium en solution concentrée, puis avec de l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration. On décante l'eau et ajoute à l'éther une solution de 35 grammes de nitrate d'argent dans le même poids d'eau. On laisse en réaction jusqu'au lendemain en agitant fréquemment. Après s'être assuré que la solution éthérée n'est plus susceptible de laisser précipiter de l'iodure d'argent, on évapore l'éther et distille le résidu. On identifie successivement :

1° 5 à 6 grammes de métaméthoxybenzaldéhyde pro-

(2) M. TIFFENEAT et J. LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, 39 (1926), p. 763.

duit par coupure de la molécule. Il distille vers 105°-110° sous 12 millimètres ;

2° Entre 110° et 130° sous 12 millimètres, on retrouve le carbure non attaqué (soit environ 9 grammes), mélangé, selon toute vraisemblance, d'un peu d'oxyde, car cette portion, chauffée à la pression atmosphérique avec une trace de chlorure de zinc anhydre présente à un certain moment l'effervescence caractéristique des isomérisations ;

3° 4 à 5 grammes distillant vers 130°-133° sous 12 millimètres et contenant encore des traces d'aldéhyde méthoxyméthoxybenzoïque. On le sépare facilement en agitant avec un peu d'éther et de bisulfite de sodium en solution concentrée, puis en lavant la solution éthérée à l'eau. On peut également traiter le mélange des semicarbazones à l'eau bouillante. Celle de l'aldéhyde de coupure est insoluble dans l'eau, tandis que les autres se dissolvent.

La combinaison avec la semicarbazone montre qu'il s'agit d'un mélange des semicarbazones de :



et de



Les solubilités des deux semicarbazones dans les solvants usuels, y compris l'eau bouillante, étant très voisines, la séparation est extrêmement pénible. La semicarbazone de la cétone, la moins soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther de pétrole, s'obtient avec une facilité

relative à l'état de pureté. Quant à l'autre produit, nous ne sommes parvenu à obtenir un échantillon pur qu'en fractionnant le mélange d'aldéhyde et de cétone et en combinant les toutes premières gouttes distillées avec la semicarbazide, puis en essorant successivement les premières portions déposées et en laissant reposer plusieurs jours les eaux mères étendues d'un peu d'eau. Les dernières portions cristallisées ont finalement donné un échantillon pur de la semicarbazone de l'aldéhyde. Etant donné les difficultés rencontrées pour isoler les produits, il est impossible d'évaluer le pourcentage de chaque constituant. La cétone paraît cependant dominer fortement ;

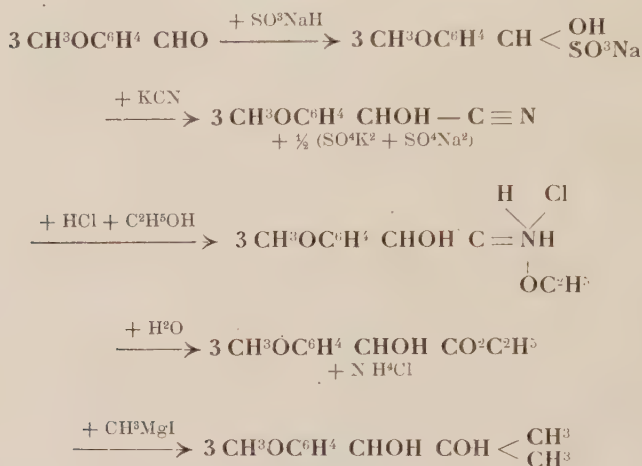
4° Enfin cette opération donne, en outre, une toute petite portion de liquide à un point d'ébullition très élevé, en trop petite quantité pour que l'on puisse le rectifier et l'étudier. Il présente tout à fait l'aspect de l'oxyde diéthylénique dont nous verrons plus loin les caractéristiques.

La métaméthoxyphényl 2 butanone 3 et le méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1, obtenus à partir de l'iodhydrine du métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2, ont déjà été préparés par isomérisation de l'oxyde de métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propène 1. Leurs propriétés sont décrites au § 1.

§ 4. — *Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2*

Ce glycol a été préparé par la succession des mêmes réactions que celles que nous avons énumérées au cha-

pitre premier, § 4, pour la préparation de l'isomère ortho. Nous rappelons ci-dessous le schéma des réactions utilisées :



Ce glycol a été déshydraté par divers procédés.

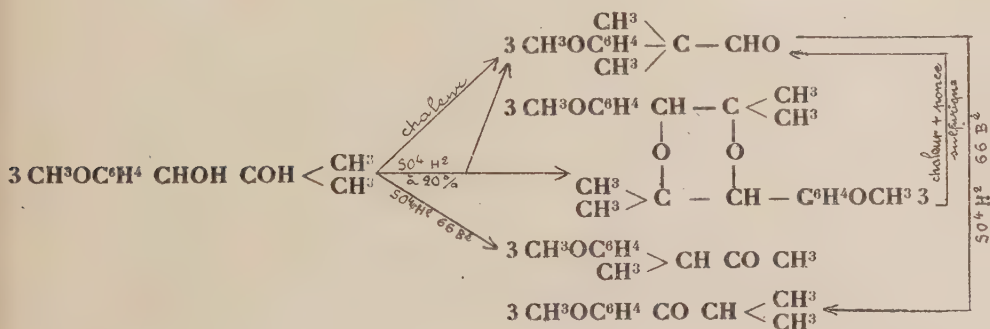
L'acide sulfurique concentré fournit de la métaméthoxyphényl 2 butanone 3.

La chaleur produit du méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1.

L'acide sulfurique à 20 % fournit surtout de l'oxyde diéthylénique, mais aussi du méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1. Cet aldéhyde traité, à son tour, par l'acide concentré, donne comme dans le cas de l'isomère ortho, une cétone différente de celle obtenue en traitant le glycol dans les mêmes conditions, à savoir la métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1.

Enfin l'oxyde diéthylénique, chauffé avec un fragment de ponce sulfurique, se transforme en méthyl 2 métamé-

thoxyphényl 2' propanal 1. Ces divers résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :



Combinaison bisulfite de l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque. — La préparation et les propriétés de cette combinaison bisulfite sont tout à fait analogues à celles de l'isomère ortho décrites par CZAPLICKI, v. KOSTANECKI et LAMPE⁽¹⁾. Elle se fait également avec un gros dégagement de chaleur. Elle est peu soluble dans l'éther, dans l'alcool, mais notablement soluble dans l'eau. Après l'avoir essorée, on est obligé de la laver avec un peu d'eau pour éliminer le bisulfite de sodium n'ayant pas réagi. La combinaison bisulfite, en solution dans l'eau de lavage, est traitée par l'acide chlorhydrique au bain-marie. On épuise à l'éther l'aldéhyde régénéré et la solution éthérée est à nouveau mise en contact avec une nouvelle quantité de bisulfite de sodium. On peut pousser la récupération aussi loin qu'on le désire.

Rendement obtenu après une récupération 75 %.

(1) CZAPLICKI, v. KOSTANECKI et LAMPE, *Ber d. deut. chem. ges.*, **42** (1909), p. 828.

Métaméthoxyphényl 1 ol 1 éthane nitrile (Syn. : nitrile de l'acide *métaméthoxyphényl glycolique*)



La préparation de ce nitrile est tout à fait analogue à celle de l'isomère ortho. Dans un récipient cylindrique, on fait une bouillie épaisse de la combinaison bisulfitique avec de l'eau et on la surmonte d'une couche d'éther. Puis, en agitant, de préférence avec une hélice actionnée mécaniquement, on verse en petit filet la solution de cyanure de potassium dans son poids d'eau. On emploie une mol. 1/2 de cyanure pour une de combinaison bisulfitique. La dissolution est presque instantanée. Au bout de quelques minutes on épuise l'eau à l'éther et on sèche l'ensemble des solutions éthérées avec du sulfate de soude et du chlorure de calcium plusieurs fois renouvelés pendant plusieurs heures.

Chlorhydrate d'imino-éther du métaméthoxyphényl 1 ol 1 éthanoate d'éthyle. — On ne cherche pas à isoler le nitrile de la solution et on opère exactement de la manière que nous avons décrite pour l'isomère ortho ⁽¹⁾. Les précautions à observer sont les mêmes et on éprouve les mêmes difficultés si on les néglige. A la fin de la précipitation du chlorhydrate par le courant de gaz chlorhydrique sec, en présence d'alcool absolu, on laisse le chlorhydrate essoré quelques minutes à l'air et on le jette dans un excès d'eau dans lequel il s'hydrolyse.

(1) Cf. 2^e partie, chap. I, § 4.

Métaméthoxyphényl 1 ol 1 éthanoate d'éthyle (Syn. : métaméthoxyphényl glycolate d'éthyle. — Cet éther-sel est préparé commè il vient d'être dit. Il n'y a plus qu'à épuiser les eaux à l'éther, évaporer et distiller. Rendement 67 grammes à partir de 130 grammes de combinaison bisulfitique, soit environ 60 % pour l'ensemble des opérations. L'éther-sel distille, légèrement coloré en jaune, à 169° sous 14 mm. $D_{19}^{19} = 1,17$; $n_D^{19} = 1,519$.

Analyse. — Substance : 0,180; $CO_2 = 0,4116$; $H_2O = 0,1081$; trouvé : C % = 62,36; H % = 6,72; calculé pour $C^{11}H^{14}O^4$: C % = 62,85; H % = 6,66.

Préparation du méthaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanediol 1-2

A une solution d'iodure de magnésium méthyle, préparée au moyen de 148 grammes d'iodure de méthyle, 25 grammes de magnésium et 350 cm^3 environ d'éther anhydre, on ajoute peu à peu 54 grammes d'éther-sel dissous dans 100 cm^3 environ d'éther anhydre (4 mol. d'iodure de méthyle pour 1 mol. d'éther-sel). On chauffe une demi-heure au bain-marie et décompose le complexe magnésien par la glace et l'acide sulfurique à 20 %. Le glycol distille légèrement coloré en jaune. Dans une première expérience, en essayant de le distiller sous 15 millimètres, il s'est tout à coup brusquement résinifié sans presque de déshydratation apparente. Dans une deuxième expérience nous l'avons distillé à 129°-130° sous environ 4 millimètres et nous avons pu ensuite le redistiller parfaitement à 170°-172° sous 15 millimètres, ce qui fait que

nous ignorons la raison de la résinification antérieure.

$n_D^{15} = 1,532$. Très visqueux.

Analyse. — Substance : 0,1745 ; $\text{CO}_2 = 0,4855$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1257$; trouvé : $\text{C } \% = 66,50$; $\text{H } \% = 8,00$; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^3$: $\text{C } \% = 67,34$; $\text{H } \% = 8,16$.

Action de la chaleur sur le glycol. — Nous avons mentionné, dans l'alinéa précédent, qu'au cours d'une expérience en essayant de distiller le glycol sous 15 millimètres, il s'était brusquement résinifié. Quoique la déshydratation ne soit intervenue que dans une très faible proportion, l'expérience a néanmoins permis de démontrer que l'action de la chaleur sur le glycol produisait du méthyl 2' métaméthoxyphényl 2 propanal 1, identifié par sa semicarbazone.

Action de l'acide sulfurique à 20 % sur le glycol. — Nous avons chauffé 15 grammes de glycol avec 300 cm^3 d'acide sulfurique à 20 %, à l'ébullition de l'eau et à reflux pendant une demi-heure. Après avoir repris à l'éther, lavé la solution étherée à l'eau et évaporé l'éther, nous avons distillé le résidu et nous avons obtenu deux portions différentes :

1° 4 grammes environ de méthyl 2' métaméthoxyphényl 2 propanal 1 identifié par sa semicarbazone (F. 162°) ;

2° 8 grammes environ de produit visqueux, coloré en jaune, qui a passé à l'ébullition à 222°-228° sous 13 millimètres, $n_D^{20} = 1,548$. L'identification de ce produit a été faite de la manière suivante : 3 grammes ont été chauffés

à la pression atmosphérique en présence d'un tout petit fragment de ponce sulfurique. Après refroidissement, il a distillé 1 g. 5 environ de produit vers 130° sous 14 millimètres, identifié par sa semicarbazone avec le méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1. Il est donc vraisemblable que le corps à point d'ébullition élevé qui a fourni l'aldéhyde est constitué par l'oxyde diéthylénique. Nous avons d'ailleurs vérifié, par une cryoscopie, son poids moléculaire.

Cryoscopie dans le benzène. — Substance : 0,781 ; dissolvant : 16,58 ; abaissement du point cryoscopique : 0°60 ; P. M. trouvé : 384 ; P. M. calculé pour $C^{22}H^{28}O^4 = 356$.

Nous ne sommes pas parvenus à purifier parfaitement ce produit, parce que la rectification d'aussi petites quantités de matière est délicate et que, selon toute vraisemblance, il subit un commencement de décomposition à la température élevée où il distille. L'analyse nous a donné :

Calculé pour $C^{22}H^{28}O^4$	Trouvé	
	I	II
C % = 74,15	Subst. 0,1699	Subst. 0,2214
H % = 7,86	CO ² = 0,4478	CO ² = 0,5836
	H ² O = 0,1142	H ² O = 0,1465
	C % = 71,88	C % = 71,89
	H % = 7,46	H % = 7,35

Action de l'acide sulfurique concentré sur le glycol. — 4 grammes de glycol placés dans une ampoule et très légèrement chauffés pour diminuer la viscosité, sont versés goutte à goutte, en agitant, sur 75 cm³ d'acide sulfurique concentré à — 5°. La coloration obtenue est brun

rougeâtre, très foncée. Au bout de 10 minutes, on verse sur un excès de glace. On reprend à l'éther, lave la solution étherée à l'eau, on évapore l'éther et on distille. On recueille ainsi vers 130° sous 14 millimètres, environ 0 g. 4 de produit dont la combinaison avec la semicarbazide, fusible à 145°, a permis de l'identifier avec la métaméthoxyphényl 2 butanone 3.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le méthyl 2 métaméthoxyphényl 2 propanal 1. 4 grammes d'aldéhyde ont été laissés en contact avec 80 cm³ d'acide sulfurique concentré à — 5°, — 10°, pendant 30 minutes. Après épuisement à l'éther et lavage de la solution étherée à l'eau, on a pu distiller, à 132°-134°, sous 14 millimètres, 1 g. 3 de produit parfaitement incolore. Sa combinaison avec la semicarbazide a permis de l'identifier avec la métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1, dont nous donnons la préparation synthétique ci-dessous.

Métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1



Cette cétone a été préparée par un procédé tout à fait analogue à celui qui a été décrit pour la préparation de l'isomère ortho (1), c'est-à-dire par oxydation, au moyen d'un mélange sulfochromique, de l'isopropyl-métaméthoxyphényl-carbinol. Comme dans le cas de l'isomère ortho, on obtient environ 50 % d'aldéhyde de coupure, c'est-à-dire ici d'aldéhyde métaméthoxybenzoïque, dont

(1) Cf. 2^e partie, chap. I, § 2 (b).

on sépare la majeure partie par distillation. Avec les dernières portions du distillat on fait une semicarbazone de laquelle on sépare, par cristallisation fractionnée dans le benzène et l'éther de pétrole, la semicarbazone de la métaméthoxyphényl 1 méthyl 2 propanone 1, fusible à 112°. De cette semicarbazone on régénère la cétone pure qui distille à 130° sous 12 millimètres.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,121 ; volume d'azote : 18 cm^3 6 ; $H = 764$; $t = 17$; trouvé : $N \% = 17,9$; calculé pour $C^{12}H^{17}O^2N^3$: $N \% = 17,8$.

TROISIÈME PARTIE

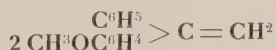
APTITUDES MIGRATRICES. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène; Oxyde correspondant; Iodhydrine du phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthanediol.

Nous avons préparé à partir du phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène, l'oxyde et l'iodhydrine correspondants par les méthodes décrites ci-dessous. et nous avons étudié le mode d'isomérisation de l'oxyde et l'enlèvement de l'acide iodhydrique à l'iodhydrine.

§ I. — *Phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène*
(Syn. orthométhoxyphényl α styrolène)



Ce carbure a été préparé par déshydratation du méthyl- phényl- orthométhoxyphényl- carbinol, lui-même obtenu par action de l'orthométhoxybenzophénone sur l'iodure de magnésium méthyle.

a) **Méthyl- phényl- orthométhoxyphényl- carbinol.** — Cet alcool a été préparé par STOERMER et KIPPE ⁽¹⁾ par action de l'acétophénone sur l'iodure de magnésium orthométhoxyphényle.

Nous avons employé avec de très bons rendements une méthode différente décrite ci-dessus qui évite la préparation délicate d'iodure de magnésium orthométhoxyphényle. Elle réalise de plus une grosse économie d'iode puisque cet halogène n'intervient qu'en fin de réaction et sous forme d'iodure de méthyle qui se prépare avec d'excellents rendements. L'orthométhoxybenzophénone a elle-même été préparée par oxydation, au moyen d'un mélange sulfochromique, du phényl- orthométhoxyphényl- carbinol, obtenu par action du bromure de magnésium phényle sur l'orthométhoxybenzaldéhyde ⁽²⁾.

Préparation de l'orthométhoxybenzophénone. — ULLMANN et GOLDBERG ⁽³⁾ préparent l'ortho-oxybenzophénone en faisant agir le benzène sur le chlorure de l'acide orthométhoxybenzoïque en présence de chlorure d'aluminium anhydre. Il y a déméthoxylation au cours de la réaction et il faut méthoxyster la cétone obtenue. Malgré de nombreux essais nous n'avons obtenu, par cette méthode, que des rendements infimes en ortho-oxybenzophénone ⁽⁴⁾.

(1) STOERMER et KIPPE, *Ber. deut., chem. ges.*, **36** (1903), p. 4002.

(2) Pour la préparation de l'orthométhoxybenzaldéhyde, cf. 2^e partie, chap. I, § 1.

(3) ULLMANN et GOLDBERG, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **35** (1902), p. 2811.

(4) Au cours de nos essais sur cette réaction, nous avons été amené à mettre au point un procédé simple, rapide et de grand rendement, de méthylation directe de l'acide salicylique. Il faut que la température de réaction ne dépasse jamais 75°. Voici le détail d'une opération : dans un ballon de 2 litres on dissout 200 grammes d'acide salicylique dans une solution froide de 244 grammes de potasse (3 mol.) dans 600 cm³ d'eau. On verse d'un seul coup 230 grammes de sulfate de diméthyle (1 mol. 1/4) et on

Aussi avons-nous choisi la préparation de STOERMER et FRIDERICI (1) qui consiste à faire agir l'orthométhoxybenzaldéhyde sur le bromure de magnésium phényle ce qui fournit le phényl- orthométhoxyphényl- carbinol. Sans purifier le produit brut de la réaction, on l'oxyde par un mélange sulfochromique. Nous croyons utile d'ajouter aux renseignements donnés par les auteurs, quelques indications sur cette oxydation dont le rendement dépasse 90 %.

Il est indispensable d'opérer à une température modérée, c'est-à-dire que lorsqu'au cours de l'agitation et de l'introduction du mélange oxydant par petites portions, la température s'élève environ à 32-35° il est nécessaire de plonger aussitôt dans un mélange réfrigérant le ballon dans lequel se fait l'opération. De plus, dans des essais successifs, en conservant les mêmes proportions de bichromate, d'acide sulfurique et d'eau, nous avons pu diminuer considérablement la quantité d'oxydant employé par STOERMER et FRIDERICI et n'utiliser qu'un excès de 10 %. Quand la température reste constante on termine la réaction en agitant mécaniquement pendant quelques minutes.

Préparation du méthyl- phényl- orthométhoxyphényl- carbinol. — A la solution d'iodure de magnésium méthyle

agite énergiquement 8 minutes environ en empêchant la température de dépasser 75° comme il est dit ci-dessus. On refroidit vers 25°, on ajoute une solution froide de 81 g. de potasse (1 mol.) dans 180 cm³ d'eau et 182 g. de sulfate de diméthyle (1 mol.). On agite 8 à 10 minutes. La température croît jusqu'à 55-60°. On refroidit et ajoute 81 g. de potasse en morceaux ; après dissolution on agite à nouveau avec 182 grammes de sulfate de diméthyle. On filtre dans un grand récipient et précipite par l'acide chlorhydrique. Onessore et purifie l'acide par le procédé de CATELAIN, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **41** (1927), p. 114. Rendement 155 grammes.

A noter qu'un virage très net renseigne sur l'alcalinité ou l'acidité des solutions lorsqu'on dissout l'acide dans la soude et permet d'éviter tout excès. La solution acide est violacée, la solution basique est jaune.

(1) STOERMER et FRIDERICI, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **41** (1908), p. 332.

dans environ 300 cm³ d'éther anhydre, préparée au moyen de 100 grammes d'iodure de méthyle (1 mol $\frac{1}{2}$) et 16 grammes de magnésium, on ajoute goutte à goutte une solution de 100 grammes d'orthométhoxybenzophénone dans environ son volume d'éther anhydre. Le complexe se présente sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'éther, qui tombe au fond du ballon. Pour éviter la prise en masse nous l'avons décomposé par la glace et l'acide sulfurique à 20 % aussitôt après l'avoir chauffé au bain-marie environ une heure. Le produit de la réaction a été cristallisé dans l'alcool à 80°, il est fusible à 76°. Rendement en produit cristallisé 76 grammes, soit 71 % de la théorie à partir de la benzophénone substituée.

b) Préparation du phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène.

— L'alcool cristallisé, ainsi que le résidu d'évaporation des eaux de cristallisation bien essoré sur plaque poreuse, ont été distillés sous pression réduite. La déshydratation s'est effectuée par l'action de la seule chaleur sans même adjonction de fragments de ponce sulfurique.

STOERMER et KIPPE⁽¹⁾ avaient déshydraté le carbinol en le chauffant avec de l'acide sulfurique dilué. Ces auteurs avaient décrit le carbure comme fusible à 35°. Nous l'avons trouvé fusible à 37° (au tube capillaire). Rendement 73 grammes. A la température ordinaire et en l'absence de germe, il peut subsister très longtemps à l'état de

liquide incolore $D_{17}^{17} = 1.08$ $n_D^{17} = 1,607$

Analyse. — Substance : 0,1727 ; CO₂ = 0,5407 ; H₂O = 0,1043 ; trouvé : C % = 85,38 ; H % = 6,71 ; calculé pour C¹³H¹⁴O : C % = 85,71 ; H % = 6,66.

(1) STOERMER et KIPPE, *loc. cit.* (1903).

peu le liquide reprend la température ambiante. Au bout de quelques heures on ne trouve plus d'oxygène actif dans la solution (1). L'oxyde ne peut être isolé à l'état de pureté puisqu'il s'isomérise en aldéhyde dès que l'on essaye de le distiller, même sous pression réduite.

Phényl- orthométhoxyphényl- éthanal (Syn. : orthométhoxydiphényl acétaldéhyde). — Cet aldéhyde se prépare comme il vient d'être dit par isomérisation de l'oxyde. Rendement après deux rectifications : 12 g. soit 40 % de la théorie. Pour justifier sa constitution on le coupe, au moyen d'acide chromique en solution acétique, en orthométhoxybenzophénone $2\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{CO C}^6\text{H}^5$.

a) *Propriétés et dérivé du phényl- orthométhoxyphényl- acétaldéhyde*. — Cet aldéhyde distille mal, légèrement coloré en jaune Eb. 202-206₁₆.

Mis en contact avec une solution concentrée de bisulfite de soude, il donne une combinaison cristallisée de laquelle on peut le régénérer. Très fragile, il se décompose facilement et ne distille pas à point fixe même régénéré de sa combinaison bisulfitique. Un oxydant doux, comme l'oxyde d'argent ne donne pas l'acide correspondant, mais coupe la molécule de telle sorte que l'on n'obtient pas autre chose, comme produit acide, que de faibles quantités d'acide benzoïque.

La semicarbazone, cristallisée dans l'alcool est fusible à 167-168°.

Dosage d'azote (DUMAS).— Substance : 0,1641; volume d'azote : 21 cm³ 5; H = 767; t = 17,5; 1 cm³ = 1 mg. 163; trouvé : N % = 15,2; calculé pour C¹⁶H¹⁷O²N³ : N % = 14,8.

(1) C'est un fait d'expérience, maintes fois vérifié par nous, que les rendements sont mauvais lorsque les oxydations sont très rapides. Rappelons quelles sont encore plus rapides en solution chloroformique. (JEANNE LEVY et R. LAGRÈVE, *loc. cit.* (1925).

b) *Oxydation du phényl- orthométhoxyphényl- acétaldéhyde.* — On chauffe une demi-heure 4 g. du produit avec la quantité calculée d'une solution à 10 % d'acide chromique dans l'acide acétique. On épuise à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, à la soude diluée puis distillée. Le rendement, après deux distillations, est de 1 g. 5 environ. Comme il est impossible de bien rectifier par distillation une aussi petite quantité de produit et que d'autre part l'orthométhoxybenzophénone attendue dont le point de fusion est bas (39°), ne peut cristalliser dès qu'elle est impure, nous avons tourné la difficulté en faisant réagir sur le produit une petite quantité d'iodure de magnésium méthyle. Après décomposition du complexe par l'acide sulfurique dilué, il se forme dans la masse sirupeuse obtenue des cristaux identifiés avec le méthylphényl- orthométhoxyphényl- carbinol.

En résumé, le phényl- orthométhoxyphényl- éthanal fournit par oxydation l'orthométhoxybenzophénone, transformée par action de l'iodure de magnésium méthyle en méthyl- orthométhoxyphényl- carbinol.

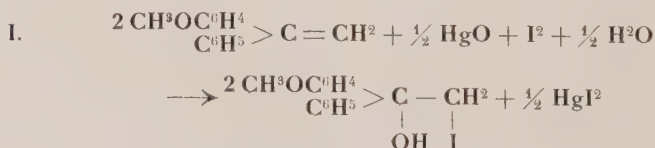
§ 3. — *Iodhydrine du phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthanediol. Enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à cette iodhydrine au moyen du nitrate d'argent. Formation de l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 2.*

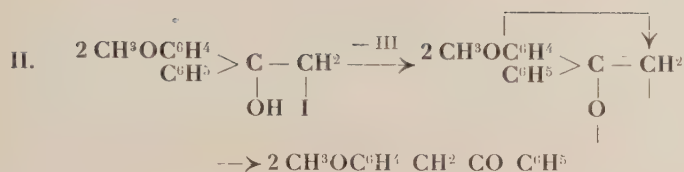
Cette iodhydrine a été préparée par le procédé déjà décrit dans la deuxième partie, chapitre I^{er}, § 3. L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique conduit à l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 2. Comme nous n'avons pu réussir à couper cette cétone, même après des essais répétés dans des conditions diverses de tempé-

rature (tubes scellés) et de temps, nous avons cherché d'autres preuves de sa constitution.

Nous avons alors préparé synthétiquement tous les isomères de cette cétone et lorsqu'il a été possible leurs semicarbazones qui sont bien cristallisées. Ces isomères sont : l'oxyde de phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthylène, qui ne donne pas de semicarbazone ; le phényl- orthométhoxyphényl- éthanal déjà préparé (voir ci-dessus); l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 2 dont nous donnons plus loin la description. Nous avons constaté que tous ces isomères fournissent des semicarbazones différentes de celle du produit obtenu à partir de l'iodhydrine du phényl 1 orthométhoxyphényl 1 éthanediol qui est l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 2. Ce résultat permet d'admettre que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur le carbure éthylénique l'iode se fixe sur le carbone non substitué tandis que l'oxyhydrile se place sur le carbone disubstitué (schéma I) fournissant une iodhydrine de formule $2 \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4_{\text{C}^6\text{H}_5} > \text{COH} - \text{CH}^2\text{I}$. De plus, l'élimination d'une molécule d'acide iodhydrique est suivie de la migration du radical orthométhoxyphényle (schéma II) avec formation de l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 2.

On peut conclure d'une telle réaction que le radical orthométhoxyphényle émigre plus facilement que le radical phényle





énergiquement. On décante, on rince à l'éther et après s'être assuré par une nouvelle adjonction de quelques grammes de nitrate d'argent qu'il n'y a plus précipitation d'iodure d'argent on évapore l'éther et on distille le résidu.

Propriétés et dérivé de l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 2. — Cette cétone distille difficilement, assez fortement colorée en jaune. Eb. 207-210°₁₈. Rendement 11 g. 5 soit 50 % de la théorie. $D_{25}^{25} = 1,13$ $n_D^{15} = 1,594$. La semicarbazone cristallisée dans l'alcool ou le benzène fond à 179-180°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,2014 ; volume d'azote : 25 cm³ 8 ; H = 762 ; t = 14,5 ; 1 cm³ = 1 mg. 1715 ; trouvé : N % = 15,0 ; calculé pour C¹⁶H¹⁷O²N³ : N % = 14,8.

Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1. — Cette cétone a été préparée par oxydation de l'orthométhoxyphényl- benzyl- carbinol. Pour préparer cet alcool on fait agir l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque (10 grammes) sur une solution de chlorure de magnésium benzyle dans environ 150 cm³ d'éther anhydre, obtenue en employant 62 grammes de chlorure de benzyle (1 mol. $\frac{1}{2}$) et 12 grammes de magnésium. Le produit brut de la décomposition par la glace et l'acide acétique dilué, après lavage à l'eau, au carbonate de soude à 10 % et évaporation de l'éther a été oxydé par le mélange sulfochromique dans les mêmes conditions que pour le phényl orthométhoxyphényl carbinol décrites au § 1. Mais ici le rendement en cétone est faible. On obtient seulement 12 grammes. Cela s'explique aisément par le fait que la déshydratation de l'alcool secondaire est ici possible et que de plus il se produit des réactions de coupure,

Nous n'avons pas cherché à mettre au point la préparation de cette cétone dont nous n'avions besoin que de petites quantités, mais il est très probable que l'importance des réactions secondaires pourrait être diminuée en opérant l'oxydation à une température bien choisie.

Propriétés et dérivé de l'orthométhoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1. — Cette cétone distille légèrement colorée en jaune 202°-204° sous 14 mm. $D_{16}^{16} = 1,12$ $n_D^{17} = 1,591$.

Les essais de coupure par la potasse alcoolique ont été tout aussi infructueux que dans le cas de son isomère. Sa semicarbazone cristallisée dans l'alcool fond à 215-216°.

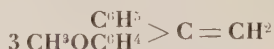
Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,2635 ; volume d'azote : 34 cm^3 7 ; H = 60 ; t = 17 ; 1 cm^3 = 1 mg. 155 ; trouvé : N $\%$ = 15,2 ; calculé pour $C^{16}H^{17}O^2N^3$; N $\%$ = 14,8.

CHAPITRE II

**Phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène ; oxyde correspondant.
Iodhydrique du phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthanediol**

Les méthodes qui ont servi à préparer l'oxyde et l'iodhydrique correspondants au phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène sont décrites ci-dessous.

§ 1. — *Phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène*
syn. : métaméthoxyphényl α styrolène



Ce carbure a été préparé par déshydratation du méthyl- phényl- métaméthoxyphényl- carbinol lui-même obtenu par action de la métaméthoxybenzophénone sur l'iodure de magnésium méthyle.

Préparation de la métaméthoxybenzophénone. — Cette cétone a été préparée par ULLMANN et GOLDBERG (1) en faisant réagir le chlorure de l'acide métaméthoxybenzoïque sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

Comme ces auteurs donnent seulement le principe de la préparation et que nous avons constaté que, suivant le mode opératoire, le rendement pouvait varier dans de

(1) ULLMANN et GOLDBERG, *Ber. d. deut. chem. ges.* 35 (1902), p. 2814.

très larges limites, nous croyons utile de donner quelques indications sur cette réaction.

Sur 50 grammes d'acide métaméthoxybenzoïque ⁽¹⁾ bien pur, rassemblés au fond d'un ballon, on verse en une seule fois 44 grammes de chlorure de thionyle et on chauffe au bain-marie, à environ 75°, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique (3 à 4 heures). On ajoute ensuite 250 cm³ de benzène cristallisable et, en maintenant le ballon dans l'eau froide, on introduit par petites portions 45 grammes de chlorure d'aluminium finement pulvérisé. Cette opération doit durer 3 à 4 heures et être conduite très lentement. Il faut attendre pour introduire une nouvelle portion de chlorure d'aluminium que le dégagement d'acide chlorhydrique ait complètement cessé. On laisse en contact à la température du laboratoire 24 heures en agitant fréquemment, puis on chauffe au bain-marie très progressivement jusque vers 70-75°, en agitant, de manière que le dégagement d'acide chlorhydrique ne soit jamais très violent. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé (3 à 4 heures), on refroidit, on verse sur environ 500 grammes de glace pilée et on ajoute 400 cm³ d'eau et 200 cm³ de HCl. Si l'on a bien opéré les solutions sont limpides et il n'y a presque pas de résines. On décante et on lave soigneusement la solution benzénique à l'eau, à la soude, puis de nouveau à l'eau. Des eaux alcalines il est possible de récupérer l'acide n'ayant pas réagi. Le benzène est séché et évaporé. Le résidu est distillé à 197-198° sous 15 millimètres. La cétone se prend

(1) L'acide métaméthoxybenzoïque a été préparé par la méthode classique : sulfonation de l'acide benzoïque, fusion alcaline et méthylation de l'acide-phénol obtenu.

en masse et fond à 37° (STOERMER et KIPPE). Rendement 70 % de la théorie.

Action de la métaméthoxybenzophénone sur l'iodure de magnésium méthyle. — A la solution d'iodure de magnésium méthyle dans environ 300 cm³ d'éther anhydre préparée au moyen de 100 grammes d'iodure de méthyle et 16 grammes de magnésium, on ajoute goutte à goutte une solution de 100 grammes de métaméthoxybenzophénone dans environ 150 cm³ d'éther anhydre (1 mol. $\frac{1}{2}$ d'iodure de méthyle pour 1 mol. de cétone). La réaction est peu violente. On termine en chauffant une heure au bain-marie. On décompose le complexe, 24 heures après, par la glace et l'acide sulfurique dilué. Comme dans le cas de l'isomère ortho, le méthyl- phényl- métaméthoxyphényl- carbinol se déshydrate spontanément par distillation sous pression réduite et il n'est pas possible de l'isoler à l'état de pureté. On obtient directement le carbure éthy-lénique qui distille à 169-170° sous 12 millimètres.

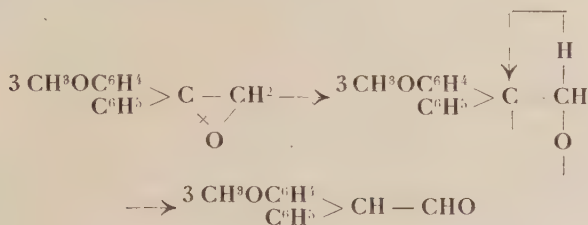
$D_{15}^{15} = 1,08$ $n_D^{17} = 1,606$. Rendement 84 grammes soit 80 % de la théorie.

Analyse. — Substance : 0,183 ; CO² = 0,570 ; H²O = 0,1091 ; trouvé : C % = 84,94 ; H % = 6,62 ; calculé pour C¹⁵H¹⁴O : C % = 85,71 ; H % = 6,66.

§ 2. — Oxyde de phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène

Cet oxyde a été préparé par la méthode de PRILESJAEFF. Par simple distillation sous pression réduite il s'isomérise en phényl- métaméthoxyphényl- acétaldéhyde par rup-

ture de la liaison oxydique avec le carbone disubstitué suivant le schéma ci-après :



La constitution du produit d'isomérisation est prouvée par coupure de la molécule au moyen d'un oxydant. On obtient de la métaméthoxybenzophénone. Cette réaction ne peut se produire que si le phényle et le métaméthoxyphényle sont reliés au même atome de carbone et dans tous les isomères possibles cette condition n'est réalisée que pour l'aldéhyde.

Préparation de l'oxyde de phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène. Isomérisation

A une solution éthérée d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 3 g. 12 d'oxygène actif on ajoute 32 g. de carbure dissous dans l'éther (léger excès d'oxygène actif). Le volume total de la solution est de 500 cm³. On laisse l'oxydation s'effectuer dans un mélange réfrigérant et la solution reprend lentement la température ambiante. L'oxydation est terminée au bout d'une trentaine d'heures. Si l'on utilise une solution plus diluée (à environ 750 cm³) l'oxydation demande une centaine d'heures.

L'oxyde ne peut s'isoler à l'état de pureté. Il s'isomérise en aldéhyde, quand on cherche à le purifier par distillation sous pression réduite, comme il est dit ci-dessus.

Phényl- métaméthoxyphényl- éthanal (Syn. : Métaméthoxydiphényl- acétaldéhyde). — Cet aldéhyde se prépare par isomérisation de l'oxyde ci-dessus décrit. Le rendement après trois rectifications est de 18 grammes, soit 52 % de la théorie.

a) *Propriétés et dérivé du phényl- métaméthoxyphényl- acétaldéhyde*. — Cet aldéhyde distille difficilement, très légèrement coloré en jaune à 205-208° sous 16 millimètres.

$D_{17}^{17} = 1,16$ $n_D^{17} = 1,5995$. Il réduit la liqueur de Fehling.

Il n'est pas possible de l'oxyder en acide correspondant, même en utilisant un oxydant doux comme l'oxyde d'argent. Un tel oxydant coupe la molécule et on n'obtient pas autre chose comme produit acide que de faibles quantités d'acide métaméthoxybenzoïque.

Sa semicarbazone cristallisée dans l'alcool est fusible à 181°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,145 ; volume d'azote : 18 cm^3 4 ; $H = 771$; $t = 13$; 1 $cm^3 = 1$ mg. 193 ; trouvé : N % = 15,1 ; calculé pour $C^{16}H^{17}O^2N^3$: N % = 14,8.

b) *Oxydation du phényl- métaméthoxyphényl- acétaldéhyde*. — On chauffe une demi-heure au bain-marie 5 grammes du produit avec la quantité calculée d'une solution à 10 % d'oxyde chromique dans l'acide acétique. On épuise à l'éther, on lave les éthers à l'eau puis à la soude diluée, on évapore et on distille le résidu. Le rendement après deux distillations est de 2 g. 5 environ. Eb. 197-200°₁₅. Le produit ne cristallise pas par refroidissement, mais traité par l'acide bromhydrique concentré il se transforme en un dérivé déméthoxylé soluble dans

la soude, lequel cristallisé fond à 116° et est identifié avec la métaoxybenzophénone préparée par déméthoxylation de métaméthoxybenzophénone obtenue par une méthode de synthèse.

§ 3. — *Iodhydrine du phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthanediol, enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à cette iodhydrine, formation de métaméthoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1.*

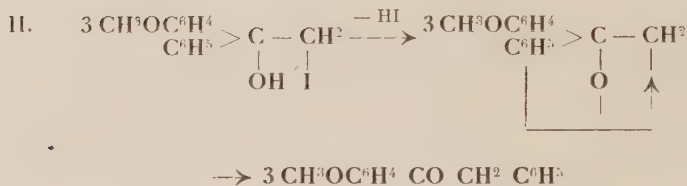
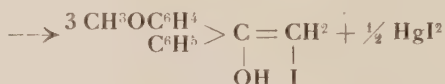
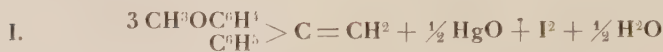
Cette iodhydrine a été préparée par le procédé déjà mentionné au chapitre premier § 3.

L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique conduit à la métaméthoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1, cétone dont nous avons déterminé la constitution en pratiquant sa coupure au moyen de potasse alcoolique. Cette cétone ainsi traitée fournit en effet du métaméthoxybenzoate de potasse suivant le schéma ci-dessous :



• Son isomère $3 \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 \text{CH}^2 \text{CO C}^6\text{H}^5$ conduirait dans les mêmes conditions à du benzoate de potasse. La formation d'une telle cétone permet d'admettre que dans l'action de l'acide hypoiodeux sur le phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthylène, l'iode se fixe sur le carbone non substitué, et l'oxhydryle sur le carbone disubstitué (Schéma I). On est ainsi conduit à l'iodhydrine $3 \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 \text{C}^6\text{H}^5 > \text{COH CH}^2\text{I}$, dans laquelle l'élimination d'une molécule d'acide iodhydrique est suivie d'une migration du radical phényle (Schéma II).

On peut conclure d'une telle réaction que le radical phényle émigre plus facilement que le radical métaméthoxyphényle.



Ainsi le radical métaméthoxyphényle, dont la capacité affinitaire déduite des expériences énumérées dans le chapitre 2 de la deuxième partie, paraît légèrement supérieure à celle du radical phényle, émigre moins facilement que celui-ci. Ce résultat semble en contradiction avec la règle jusqu'ici admise en série cyclique que les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices varient dans le même sens. Cependant il nous paraît utile de faire remarquer que cette contradiction semble jusqu'ici limitée à cet unique exemple.

En effet, tous les radicaux cycliques étudiés par nous, comparés deux à deux, suivent la règle générale, y compris le radical métaméthoxyphényle lorsqu'il est comparé au paraméthoxyphényle comme nous le verrons plus loin.

Préparation de l'iodhydrine du phényl 1 métaméthoxyphényl 1 éthanediol. Formation de métaméthoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1.

Dans un flacon muni d'un bon bouchon on ajoute à 21 g. de carbure en solution dans environ 100 cm³ d'éther saturé d'eau, 11 g. 5 d'oxyde jaune de mercure (léger excès) finement pulvérisé, et par petites portions de l'iode pulvérisé en agitant constamment. On fixe presque toute la quantité théorique qui est de 24 g. 4. On décante, on rince à l'éther et on agite avec quelques cm³ d'une solution concentrée d'iodure de potassium, puis avec de l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration. On sépare l'eau et on ajoute à la solution éthérée une solution de 25 grammes de nitrate d'argent dans le même poids d'eau. On laisse en réaction 24 heures en agitant fréquemment. La décomposition complète de l'iodhydrine a été ici très difficile. Après avoir décanté et ajouté successivement 10 grammes puis 5 grammes de nitrate d'argent on a encore trouvé des traces d'iode en distillant le résidu d'évaporation de la solution éthérée.

a) *Propriétés et dérivé de la métaméthoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1.* — Préparée par le procédé décrit ci-dessus, elle distille difficilement, légèrement colorée en jaune à 208-212° sous 16 millimètres. Le rendement après deux rectifications est de 11 grammes environ (47 % de la théorie) $D_{17}^{17} = 1,16$ $n_D^{17} = 1,598$.

Sa semicarbazone cristallisée dans l'alcool est fusible à 141°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,1726; volume d'azote : 22 cm³ 2; H = 766; t = 16; 1 cm³ = 1 mg. 17; trouvé : N % = 15,0; calculé pour C¹⁶H¹⁷O²N³ : N % = 14,8.

b) *Coupure de la métaméthoxyphényl 1 phényl 2 éthanone 1. Formation d'acide métaméthoxybenzoïque.* ---
3 g. du produit ont été chauffés au bain-marie, dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec 6 g. de potasse dissous dans 30 cm³ d'alcool pendant 12 heures. On ajoute ensuite un peu d'eau, on distille la majeure partie de l'alcool, on épuise l'eau alcaline à l'éther et acidule cette eau. On l'épuise à nouveau à l'éther que l'on évapore. On obtient ainsi une masse résineuse que l'on traite par l'eau bouillante. On filtre et, par refroidissement, il cristallise dans l'eau quelques décigrammes de produit facilement identifié avec l'acide métaméthoxybenzoïque.

CHAPITRE III

Orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène. Oxyde correspondant; iodhydrine de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthanediol.

Nous avons préparé le 2-4' diméthoxyphényl éthylène dissymétrique, l'oxyde et l'iodhydrine correspondants par les méthodes décrites ci-dessous.

§ 1. — *Orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.* (Syn. 2-4' diméthoxyphényl 1-1 éthylène).



Ce carbure a été préparé par déshydratation du méthyl-orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol, lui-même obtenu par action de la 2-4' diméthoxybenzophénone (orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- méthane) sur l'iodure de magnésium méthyle.

A) Méthyl- orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol. — Ce carbinol a été préparé comme il est dit ci-dessus à partir de la 2-4' diméthoxybenzophénone.

Préparation de la 2-4' diméthoxybenzophénone. — Cette cétone a déjà été préparée par deux méthodes différentes. La première, due à MICHAEL (1) consiste à condenser le

(1) MICHAEL, *Amer. chem. Jour.*, 5 (1883), p. 83.

phénol et l'acide salicylique en présence de tétrachlorure d'étain. La 2-4' dioxybenzophénone ainsi obtenue est méthylée ensuite par le procédé de PFEIFFER (1).

Le deuxième procédé, dû à STOERMER (2) consiste à faire réagir l'orthométhoxybenzaldéhyde sur l'iodure de magnésium paraméthoxyphényle ce qui fournit l'orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol (Syn. 2-4' diméthoxybenzhydrol) que l'on oxyde par un mélange sulfochromique.

Pour éviter l'emploi d'iode, nous avons choisi la première de ces méthodes. Nous ne voulons pas relater tout au long cette préparation, minutieusement décrite par son auteur, mais seulement mentionner quelque modifications de technique, ainsi qu'une réaction secondaire constamment observée.

a) *Condensation de l'acide salicylique et du phénol.* — On chauffe pendant 15 heures un mélange d'acide salicylique, de phénol et de tétrachlorure d'étain à 115-125°. On entraîne à la vapeur le phénol n'ayant pas réagi. Puis on traite la partie non entraînée par une solution de carbonate de soude à 20 %, à l'ébullition. Cette opération qui a pour but de détruire le complexe d'étain et de faire passer la cétone-phénol formée en solution, présente dans sa technique quelques difficultés car les sels formés sont très denses, tombent au fond du ballon dans lequel se fait l'opération qui est ainsi soumis à des soubresauts extrêmement violents. On évite le danger de rupture en faisant passer un fort courant d'air pendant l'ébullition.

(1) PFEIFFER, *Lieb. ann.*, **398** (1913), p. 168.

(2) STOERMER, *Ber. d. deut. chem. ges.*, **41** (1908), p. 323.

Après filtration, on précipite la cétone-phénol par un courant de CO_2 . La réaction est terminée lorsque la solution, initialement foncée, est devenue presque incolore ; l'expérience nous a montré qu'une cinquantaine d'heures étaient nécessaires pour obtenir la totalité de la cétone-phénol. Comme une faible proportion de gaz carbonique entre seule en réaction, nous avons mis la solution dans une succession de fioles à vide dans lesquelles circule le gaz carbonique. Le temps de passage est diminué en raison directe du nombre de fioles utilisées. Mais il est bien évident qu'en même temps précipitent de grandes quantités de bicarbonate de soude qui constitue la majeure partie du précipité. Abandonnant la méthode de purification de MICHAEL, qui consiste à faire le sel de soude de la cétone-phénol et à la précipiter à nouveau par un courant de CO_2 , nous avons fait sécher et finement pulvérisé le précipité qui a été épuisé à l'alcool bouillant au Soxhlet. Nous avons soumis le produit brut de l'évaporation de l'alcool à la méthylation par le procédé de PFEIFFER (1) et nous avons fait cristalliser la 2-4' diméthoxybenzophénone dans l'alcool.

Le meilleur rendement que nous ayons obtenu à partir de 100 grammes d'acide salicylique, 100 grammes de phénol et 80 grammes de chlorure stannique, a été de 45 grammes en cétone diméthoxylée brute, 30 grammes après cristallisation dans l'alcool.

Ainsi préparée, cette cétone est fusible à 93° ; de nouvelles cristallisations abaissent indiscutablement, quoique faiblement, le point de fusion bien que le produit pur

(1) PFEIFFER, *loc. cit.* (1913).

soit décrit comme fusible à 99-100°. Ces résultats nous prouvent qu'une impureté est mélangée au produit cétonique dont il n'est pas possible de la séparer par cristallisation dans l'alcool. C'est la suite des réactions que nous avons effectuées à partir de cette cétone qui nous a permis d'identifier le produit secondaire, parce que les produits qui en résultent sont plus facilement isolables.

Pour la clarté de l'exposition, disons tout de suite que le produit secondaire est constitué par une notable proportion de 4-4' diméthoxybenzophénone fusible à 143-144°; nous avons cru tout d'abord que cette cétone provenait de la condensation d'acide paraoxybenzoïque (contenu dans l'acide salicylique) et de phénol en présence de chlorure stannique. Nous avons alors vérifié la pureté de l'acide salicylique par cristallisation fractionnée et par le procédé de KOLBE ⁽¹⁾. Nous avons constaté que l'acide salicylique dont nous nous étions servi était rigoureusement pur. Il nous fallait donc admettre qu'au cours de la condensation il y a migration du radical oxhydryle de la position ortho à la position para. Pour remédier à ces inconvénients, nous avons cherché à préparer la 2-4' diméthoxybenzophénone par un autre procédé et en particulier nous avons modifié la méthode de STOERMER ⁽²⁾ en remplaçant le paraïodoanisole par le parabromoanisole comme il est décrit ci-dessous.

b) *Action du bromomagnésium anisyle sur l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque.* — Nous employons trois molécules de bromanisole pour une d'aldéhyde orthométhoxy-

(1) KOLBE, *Journ. f. prak. ch.*, 2^e série, **10** (1874), p. 102.

(2) STOERMER, *loc. cit.* (1908).

benzoïque. La réaction doit être conduite très lentement pour éviter, autant qu'il se peut, la formation de dianisyl. Le complexe magnésien est décomposé par l'acide acétique dilué de préférence à l'acide sulfurique. On entraîne à la vapeur d'eau l'anisol provenant de l'excès de bromure de magnésium paraméthoxyphényle et le bromanisol ayant échappé à la réaction. Après épuisement à l'éther, on laisse reposer une nuit; une grande partie du dianisyl se dépose et on peut le séparer par filtration. Après évaporation du solvant on obtient sous forme d'une huile rougeâtre et visqueuse le 2-4' diméthoxybenzhydrol que STOERMER décrit comme cristallisant bien, sans indiquer du reste le point de fusion.

Nos premiers essais d'oxydation de ce benzhydrol ont été effectués à partir de l'anhydride chromique en solution acétique et n'ont donné aucun résultat. Nous avons alors effectué l'oxydation du benzhydrol brut avec un excès de 50 % d'un mélange sulfochromique⁽¹⁾, en ne dépassant jamais la température de 30°. Malgré cette précaution, nous avons eu une forte résinification. La cétone, triturée avec un peu d'éther dans lequel elle est faiblement soluble, a été laissée 24 heures sur plaque poreuse et cristallisée dans l'alcool. Il n'y avait pas lieu pour nous d'effectuer une mise au point plus complète de la préparation de cette cétone, qui n'était plus nécessaire à nos recherches et que nous avons obtenue par ce procédé avec un rendement de 30 %⁽²⁾.

(1) Cf. 3^e partie, chap. I, § 1 (a).

(2) Si des chimistes étaient amenés à préparer la 2-4' diméthoxybenzophénone pour leurs travaux, nous conseillons l'emploi de la méthode au bromanisol. Il y aurait lieu de rechercher la quantité d'oxydant à employer et de porter toute son attention sur la température maxima à laquelle doit se faire l'oxydation.

Préparation du méthyl- orthométhoxyphényl- para-méthoxyphényl- carbinol. — A une solution d'iodure de magnésium méthyle préparée au moyen de 44 g. d'iodure de méthyle (1 mol. $\frac{1}{2}$), 7 grammes de magnésium et 100 centimètres cubes d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de 50 grammes (1 mol.) de 2-4' diméthoxybenzophénone contenant comme impureté son isomère la 4-4' diméthoxybenzophénone, dissoute dans 200 cm^3 d'éther anhydre. Suivant le mode opératoire employé pour décomposer le complexe, les produits obtenus sont différents. Pour isoler le carbinol on peut opérer comme il suit: Aussitôt la réaction terminée et sans chauffer au bain-marie nous avons effectué la décomposition avec une grande quantité de glace en évitant toute élévation de température. Sitôt la dissolution de la magnésie obtenue, au moyen de l'acide sulfurique dilué, nous avons séparé les eaux acides de la solution étherée que nous avons laissée reposer jusqu'au lendemain. De cette solution étherée se sont séparés 6 à 7 grammes d'un produit insoluble que nous avons essoré, cristallisé dans l'alcool et identifié avec le 4-4' diméthoxyphényléthylène dissymétrique en préparant synthétiquement ce produit à partir de la diparaméthoxybenzophénone.

La solution étherée, ainsi essorée, a été évaporée. Elle a fourni une masse cristalline rigoureusement exempte de résines de laquelle, sans trop de difficultés, nous avons extrait par cristallisation fractionnée dans l'alcool, 17 grammes environ d'un corps fusible à 99° et 14 grammes environ d'un corps fusible à 75°. Le produit fusible à 99° se déshydrate facilement et fournit un produit fusible à 75° identique à celui qui a été isolé direc-

tement par décomposition du complexe magnésien. Le corps fusible à 99° est donc le méthyl- orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol. Il cristallise en écailles dans l'alcool, dans lequel il est très peu soluble à froid et le produit fusible à 75° est l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.

Notons qu'il est extrêmement probable qu'en décomposant le complexe par l'acide acétique dilué, on pourrait obtenir le méthyl- orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol exempt de carbure. — Nous n'avons jamais obtenu l'isomère dipara du carbinol.

B) Préparation de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène. — Comme nous venons de le voir, ce carbure se prépare par déshydratation du méthyl- orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol. Cette déshydratation s'effectue par simple distillation sous pression réduite. Mais comme cette distillation entraîne forcément la formation d'un peu de résines, il est bien préférable de ne pas chercher à isoler le carbinol. Pour cela il n'y a qu'à décomposer le complexe magnésien par le procédé habituel.

Nous avons employé les mêmes quantités de réactifs que dans la préparation du carbinol ci-dessus décrite. Nous avons chauffé une heure au bain-marie en fin de réaction et décomposé le complexe, sans prendre de précautions spéciales, par la glace et l'acide sulfurique dilué. La solution éthérée a été laissée en contact avec l'eau acide jusqu'au lendemain. En essorant la partie insoluble nous avons obtenu environ 8 grammes de carbure 4-4'. En évaporant l'éther, 37 grammes environ de carbure 2-4'. Il ne faudrait pas tirer de ces nombres des conclusions

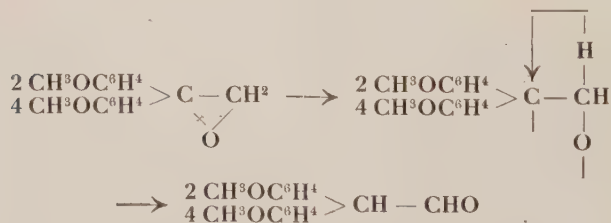
sur la composition de la cétone impure qui a servi de matière première, car tandis que le carbure 4-4', extrêmement peu soluble dans l'alcool à froid, est récupéré presque intégralement, le carbure 2-4' est notablement soluble. On en perd donc forcément un peu en le cristallisant.

L'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène cristallise dans l'alcool en écailles et fond, comme nous l'avons déjà vu, à 75°. Il distille sans altération à 198°, sous 14 millimètres. Très soluble dans le benzène, le chloroforme, il est assez soluble dans l'éther de pétrole, l'acide acétique, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool à froid.

Analyse. — Substance : 0,2084 ; $\text{CO}^2 = 0,6109$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1222$; trouvé : C % = 79,94 ; H % = 6,51 ; Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2$: C % = 80,00 ; H % = 6,66.

§ 2. — Oxyde d'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène

Cet oxyde a été préparé par la méthode de PRIESJAEFF. Par simple distillation sous pression réduite, il s'isomérise par coupure de la liaison oxydique avec le carbone disubstitué et formation d'orthométhoxyphényl- paraméthoxyphényl- éthanal, par le mécanisme ci-dessous :



L'aldéhyde résultant est identifié, par coupure de la

molécule au moyen d'un oxydant, en 2-4' diméthoxybenzophénone. Cette réaction ne peut se produire que si les deux noyaux benzéniques méthoxylés sont reliés au même atome de carbone et dans tous les isomères possibles, cette condition n'est réalisée que pour le produit à fonction aldéhyde.

Préparation de l'oxyde d'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène. Isomérisation

Comme l'oxydation en solution chloroformique donne de très mauvais résultats ⁽¹⁾, nous avons repris l'expérience en milieu étheré.

A une solution d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 2 g. 2 d'oxygène actif, on ajoute 30 grammes de carbure dissous dans l'éther (léger excès d'oxygène actif). Le volume total de la solution est de 600 cm³. On laisse l'oxydation se poursuivre dans un mélange réfrigérant. Le liquide reprend lentement la température ambiante. Des dosages successifs de la quantité d'oxygène actif restante permettent de constater que la réaction est terminée en vingt-quatre heures environ. L'oxyde ne peut être isolé puisqu'il s'isomérisé en aldéhyde dès que l'on essaye de le distiller sous pression réduite. On obtient ainsi 25 grammes environ de produit passant à la distillation entre 230° et 234° sous 14 millimètres.

Orthométhoxyphényl - paraméthoxyphényl - éthanal.
(Syn. : orthométhoxyphényl- anisyl- acétaldéhyde).

(1) Cf. note p. 74.

Cet aldéhyde se prépare comme il vient d'être dit par isomérisation de l'oxyde. Pour l'identifier on le traite par de l'anhydride chromique en solution acétique, ce qui fournit la 2-4' diméthoxybenzophénone.

a) *Propriétés et dérivé de l'orthométhoxyphényl-paraméthoxyphényl-acétaldéhyde.* — Cet aldéhyde distille, comme nous l'avons vu, entre 230° et 234° sous 14 millimètres. $n_D^{15} = 1,596$. Il réduit la liqueur de Fehling. Il distille impur et la semicarbazone préparée à partir du produit distillé ne cristallise qu'avec une extrême difficulté. Si, au contraire, on prépare la combinaison bisulfite cristallisée, qui se fait très facilement et qu'on la traite par l'acide chlorhydrique dilué, l'aldéhyde régénéré, non distillé, fournit une semicarbazone très pure. On peut en conclure que l'aldéhyde se détruit facilement sous l'influence de la chaleur. Il ne distille pas à point fixe, même régénéré de sa combinaison bisulfite. Un oxydant doux, comme l'oxyde d'argent, ne fournit pas l'acide correspondant, mais coupe la molécule et on n'obtient pas autre chose, comme produit acide, que de faibles quantités d'acide anisique.

La semicarbazone préparée à partir de la combinaison bisulfite régénérée est fusible à 183°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,1635 ; volume d'azote : 19 cm^3 0 ; H = 764 ; t = 17 ; 1 cm^3 = 1 mg. 158 ; trouvé : N % = 13,4 ; calculé pour $C^{17}H^{19}O^3N^3$: N % = 13,4.

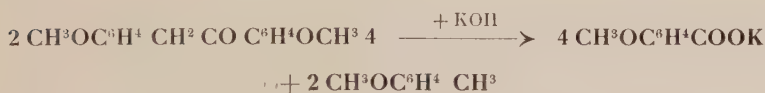
b) *Oxydation de l'orthométhoxyphényl-paraméthoxyphényl-acétaldéhyde.* — 4 grammes de produit sont chauffés une demi-heure au bain-marie avec la quantité nécessaire d'une solution à 10 %, d'anhydride chromique

dans l'acide acétique. On épuise à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, à la soude diluée et évaporée. On obtient ainsi plus de 3 grammes de cristaux, qui, après purification sont facilement identifiés par comparaison directe avec la 2-4' diméthoxybenzophénone (1).

§ 3. — *Iodhydrique de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthanediol. Enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à cette iodhydrique au moyen du nitrate d'argent. Formation d'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2.*

Cette iodhydrique a été préparée par le procédé déjà décrit (1^{re} partie, chap. I, § 3).

L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique conduit à l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2, cétone dont nous avons déterminé la constitution en la traitant par de la potasse alcoolique. Cette cétone nous a fourni, en effet, dans ces conditions, le sel de potasse de l'acide anisique, comme l'indique le schéma ci-dessous :



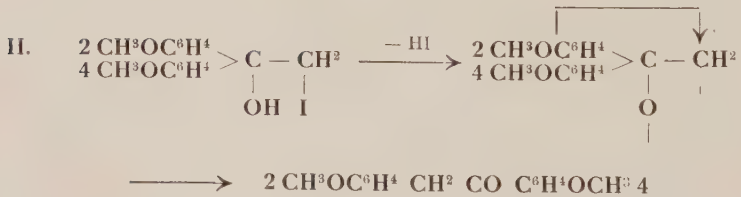
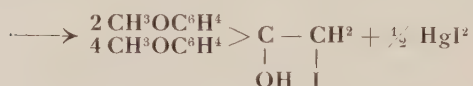
Au contraire, son isomère l'orthométhoxyphényl 1 anisyl 2 éthanone 1 $[2 \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4 \text{CO CH}^2 \text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 4]$ fournirait dans les mêmes conditions de l'orthométhoxy-

(1) Nous avons même observé au cours de l'action de l'acide perbenzoïque sur le 2-4' diméthoxyphényl éthylène, qu'il y avait production d'une petite quantité de 2-4' diméthoxybenzophénone.

benzoate de potasse. Ainsi l'action de l'acide hypoiodeux sur l'orthométhoxyphényl 1 anisyl 1 éthylène s'effectue par fixation de l'iode sur le carbone non substitué, tandis que l'oxyhydrile se place sur le carbone disubstitué (schéma I).

Une telle iodhydrine $\frac{2 \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4}{4 \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4} > \text{COH CH}^2\text{I}$ perd une molécule d'acide iodhydrique et fournit l'orthométhoxyphényl 1 anisyl 2 éthanone 2 par une migration du radical orthométhoxyphényle (schéma II).

On peut conclure d'une telle réaction que le radical orthométhoxyphényle émigre plus facilement que le radical paraméthoxyphényle (anisyle).



Ainsi le radical orthométhoxyphényle, dont la capacité affinitaire est voisine de celle du paraméthoxyphényle, émigre plus facilement que celui-ci, conclusion qui ne va pas à l'encontre de la règle jusqu'ici admise en série cyclique que les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices varient dans le même sens.

Préparation de l'iodhydrine de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthanediol. Formation d'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2.

Dans un flacon muni d'un bon bouchon, on ajoute à 15 grammes de carbure dissous dans la quantité nécessaire d'éther-aqueux, 8 grammes d'oxyde jaune de mercure (léger excès) finement pulvérisé, puis, par petites quantités, de l'iode pulvérisé en agitant constamment. Le carbure n'étant pas très soluble dans l'éther, la solution est assez diluée et la réaction se fait lentement sans échauffement appréciable. On fixe presque toute la quantité théorique d'iode, soit 16 grammes. A la fin de la réaction, indiquée par la persistance de la coloration d'iode, on décante, on rince le précipité d'iodure de mercure à l'éther, on agite la solution éthérée avec quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'iodure de potassium, puis avec de l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration. On sépare l'eau, on ajoute à la solution éthérée une solution de 17 grammes (excès 50 %) de nitrate d'argent dans le même poids d'eau et on laisse en réaction jusqu'au lendemain en agitant fréquemment. Après s'être assuré qu'après avoir décanté l'eau une nouvelle adjonction de nitrate d'argent n'entraîne plus de précipitation d'iodure d'argent, on évapore la solution éthérée et on distille le résidu.

a) *Propriétés et dérivé de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2.* — Cette cétone distille, à peine colorée en jaune, à 230°-232° sous 13 millimètres, $n_D^{15} = 1,590$. Le rendement après deux rectifications est

de 11 grammes, soit 70 % de la théorie. Sa semicarbazone cristallisée dans l'alcool est fusible à 180°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,0947 ; volume d'azote : 10 cm^3 9 ; H = 764 ; t = 16 ; 1 cm^3 = 1 *mg.* 166 ; trouvé : N % = 13,3 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{O}^3\text{N}^3$: N % = 13,4.

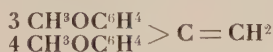
b) *Coupure de l'orthométhoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2. Formation d'acide anisique.* — 2 grammes de produit ont été chauffés au bain-marie dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec 4 grammes de potasse dissous dans 30 centimètres cubes d'alcool, pendant 15 heures. On ajoute ensuite un peu d'eau, on distille la majeure partie de l'alcool, on épuise l'eau alcaline à l'éther et acidule cette eau. On l'épuise de nouveau à l'éther que l'on évapore. On obtient ainsi une masse résineuse qui est traitée par l'eau bouillante. On filtre à chaud et il cristallise dans l'eau, par refroidissement, quelques décigrammes de produit facilement identifié avec l'acide anisique.

CHAPITRE IV

Métaméthoxyphényl 1 Paraméthoxyphényl 1 éthylène. Oxyde correspondant. Iodhydrique du métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthanediol.

Les méthodes que nous avons employées pour préparer le métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène, l'oxyde et l'iodhydrique correspondants sont décrites ci-dessous :

§ 1. — *Métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène.* (Syn. 3-4' diméthoxyphényl 1-1 éthylène.)



Ce carbure a été préparé par déshydratation du méthyl-métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol, lui-même obtenu par action de la 3-4' diméthoxybenzophénone sur l'iodure de magnésium méthyle.

A) **Méthyl- métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol** (Syn. méthyl, 2-4' diméthoxyphényl carbinol). — Ce carbinol a été préparé comme il est dit ci-dessus à partir de la 3-4' diméthoxybenzophénone.

Préparation de la 3-4' diméthoxybenzophénone. (Syn. : métaméthoxyphényl- anisyl- méthanone). — Nous avons préparé cette cétone en faisant réagir le chlorure de

l'acide métaméthoxybenzoïque ⁽¹⁾ sur l'anisol en présence de chlorure d'aluminium anhydre, comme l'avait déjà indiqué SALLÉ ⁽²⁾. On la purifie par entraînement à la vapeur, distillation sous pression réduite et cristallisation dans l'alcool ou l'éther de pétrole. Ce produit est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique et peu soluble dans l'éther de pétrole. P. F. 54-55° Eb. 235-237°₁₈

Préparation du méthyl- métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol. — On prépare une solution d'iodure de magnésium méthyle au moyen de 88 grammes d'iodure de méthyle, 15 grammes de magnésium et 200 cm³ d'éther anhydre. La 3-4' diméthoxybenzophénone étant peu soluble dans l'éther, on l'introduit ensuite à l'état solide, par petites portions, après avoir ajouté à nouveau 200 à 250 cm³ d'éther anhydre dans le ballon. A la fin de la réaction, on porte à l'ébullition au bain-marie pendant 1 heure et demie à 2 heures et on décompose le complexe par la glace et l'acide sulfurique à 20 %. Le carbinol ne peut être isolé à l'état de pureté. Il se déshydrate quand on essaye de le distiller, même sous pression réduite

B) Préparation du méthaméthoxypényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène. — Ce carbure se prépare, comme il vient d'être dit, en déshydratant, par distillation sous pression réduite, le méthyl- métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- carbinol. Le rendement en carbure à partir de 100 grammes de 3-4' diméthoxybenzophénone est de

(1) Cf. note 1, p. 81.

(2) M. SALLÉ, *Thèse Doctorat d'Université* (pharmacie), Marétheux, imp., Paris, 1925.

83 grammes. Ce carbure distille légèrement coloré en jaune à 215-216°₁₉. Les analyses qui donnent un pourcentage un peu faible en carbone nous montrent qu'il n'est pas exempt d'impuretés.

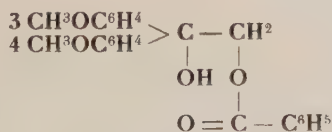
Le carbure qui distille à 215-216° sous 19 millimètres a pour caractéristiques $n_D^{18} = 1,606$ $D_{18}^{18} = 1,10$.

Analyse. — Substance : 0,2096 ; CO₂ = 0,6031 ; H₂O = 0,1179 ; trouvé : C % = 78,47 ; H % = 6,25 ; calculé pour C¹⁶H¹⁶O³ : C % = 80 ; H % = 6,66.

§ 2. — Oxyde de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène

L'oxydation du 3-4' diméthoxyphényl 1-1 éthylène nous a fourni des résultats nouveaux que nous exposerons ci-dessous et qui nous ont permis d'émettre quelques hypothèses sur le mécanisme de l'action de l'acide perbenzoïque sur quelques carbures éthyléniques.

Dans le cas présent nous avons isolé après le traitement habituel de l'acide perbenzoïque en solution étherée sur le 3-4' diméthoxyphényl 1-1 éthylène un produit solide qui paraît être un dérivé perbenzoylé du carbure répondant à la formule



obtenu par fixation, sur la double liaison, de l'acide perbenzoïque.

Ce produit, dont nous décrirons les propriétés en

détail, fournit par distillation de l'acide benzoïque et le 3-4' diméthoxyphényl 1-1 éthanal, identifié au moyen de son produit d'oxydation, la 3-4' diméthoxybenzophénone.

Ces résultats nous permettent d'admettre que dans l'action de l'acide perbenzoïque sur les carbures d'éthylène on peut envisager la formation de l'oxyde correspondant soit par fixation directe de l'oxygène sur la double liaison, soit par transformation du dérivé perbenzoylé, peu stable, sous l'influence de la soude diluée.

Dans l'état actuel de nos recherches il ne nous est pas possible de choisir entre l'un ou l'autre de ces mécanismes, il est même possible qu'ils aient lieu simultanément. L'étude de ce problème donnera lieu à des travaux ultérieurs déjà entrepris dans le laboratoire de M. Tiffeneau.

Pour la clarté de l'exposition nous allons tout d'abord décrire l'action de l'acide perbenzoïque sur le carbure éthylénique et donner les propriétés de l'aldéhyde résultant. Nous énumérerons ensuite, dans un paragraphe spécial, les propriétés du dérivé perbenzoylé.

Action de l'acide perbenzoïque sur le métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène. Isomérisation du produit résultant.

A une solution éthérée d'acide perbenzoïque susceptible de fournir 3g. 3 d'oxygène actif, on ajoute 44 grammes de carbure dissous dans l'éther (léger excès d'oxygène actif). Le volume total de la solution est de 600 cm³. On laisse l'oxydation s'effectuer dans un mélange réfrigérant. Le liquide reprend peu à peu la température ambiante. Malgré la grande dilution employée, l'oxydation est très

rapide. elle est complètement terminée dans la nuit qui suit l'opération car le lendemain on ne trouve plus trace d'oxygène actif. Après traitement à la soude diluée, en distillant le résidu d'évaporation de la solution étherée, il passe tout d'abord de l'acide benzoïque puis un produit donnant les réactions caractéristiques des aldéhydes, qui est du méthaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- acétaldéhyde.

Méthaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- éthanal. (Syn. 3-4' diméthoxyphényl acétaldéhyde). — Cet aldéhyde se prépare, comme il vient d'être dit, par isomérisation du produit résultant de l'action de l'acide perbenzoïque sur le méthaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthylène. L'aldéhyde passe extrêmement impur à la distillation et on ne peut faire qu'une évaluation du rendement qui ne semble pas dépasser 20 à 25 %. Pour l'identifier on coupe la molécule au moyen de l'acide chromique en solution acétique ce qui fournit la 3-4' diméthoxybenzophénone.

a) *Propriétés et dérivé du 3-4' diméthoxyphényl acétaldéhyde.* — Le produit dont la préparation est décrite ci-dessus. réduit la liqueur de Fehling et donne une combinaison cristallisée avec le bisulfite de sodium en solution concentrée. Mais il ne s'agit pas là d'aldéhyde pur car tous les essais effectués pour faire cristalliser la semicarbazone sont infructueux. L'aldéhyde présente une telle instabilité que même régénéré de sa combinaison bisulfite il distille impur et sa semicarbazone, souillée d'impuretés huileuses, ne cristallise pas. C'est pour cette

raison que nous avons mentionné plus haut qu'il était impossible de donner le rendement de l'opération.

Le produit distille très légèrement coloré en jaune à 216-222°₁₃. La densité et l'indice, donnés à titre d'indication, ne correspondent naturellement pas au produit pur.

$$D_{16}^{16} = 1,18 \quad n_D^{18} = 1,597.$$

On obtient très facilement la semicarbazone en la préparant à partir de l'aldéhyde brut régénéré de sa combinaison bisulfitique. Cristallisée dans le benzène et l'éther de pétrole, cette semicarbazone est fusible à 130°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,1572; volume d'azote : 18 cm³ 1; H = 764; t = 19,5; 1 cm³ = 1 mg. 1,475; trouvé: N % = 13,2; calculé pour C¹⁷H¹⁹O³N³: N % = 13,4.

b) *Oxydation du métaméthoxyphényl- paraméthoxyphényl- acétaldéhyde.* — On chauffe une demi-heure 4 grammes d'aldéhyde ci-dessus décrit avec 20 cm³ d'une solution à 10 % d'acide chromique dans l'acide acétique. On épuise à l'éther, on lave la solution étherée à l'eau puis à la soude diluée et on l'évapore. Il cristallise un produit qui, après purification, est fusible ainsi que son mélange avec la 3-4' diméthoxyphénone à 54-55°. L'aldéhyde fournit donc par oxydation de la 3-4' diméthoxyphénone, ce qui vérifie la constitution que nous lui avons attribuée.

Dérivé perbenzoylé du carbure éthylénique. — Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, la distillation du produit de l'action de l'acide perbenzoïque sur le carbure fournit de l'acide benzoïque. En raison des difficultés que nous avons éprouvées en essayant vainement d'obtenir

de l'aldéhyde pur ainsi qu'un dérivé cristallisé, nous avons été obligé de répéter un grand nombre de fois les essais d'oxydation au moyen de l'acide perbenzoïque et nous avons toujours observé la formation spontanée d'acide benzoïque à la distillation. De plus, si on ne distille pas le produit d'oxydation aussitôt après l'évaporation de l'éther et qu'on l'abandonne suffisamment longtemps, un produit blanc cristallise dans la masse, dans une proportion qu'on peut évaluer à environ 80 %. Très soluble dans le benzène, le chloroforme et l'éther, il est très peu soluble dans l'alcool et l'alcool méthylique à froid, ainsi que dans l'éther de pétrole.

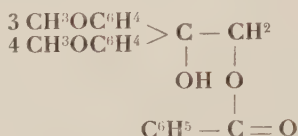
On le dissout facilement dans l'alcool à chaud et par refroidissement il précipite à l'état amorphe et s'agglomère. En l'écrasant sur une plaque poreuse, on obtient un produit dont il est possible d'apprécier le point de fusion à 99°. Ce produit ne donne ni semicarbazone, ni combinaison bisulfite. Les deux réactions qui le caractérisent sont les suivantes :

1° Si on le distille sous pression réduite, il passe tout d'abord de l'acide benzoïque, puis vers 220₁₃, un liquide donnant avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisée qui, traitée par l'acide chlorhydrique étendu régénère un produit aldéhydique qui donne facilement, si on ne le distille pas, une semicarbazone que l'on trouve identique à celle du 3-4' diméthoxyphényl acétaldéhyde ;

2° Traité par la potasse alcoolique à 20 % au bain-marie pendant 4 heures, il fournit, avec un rendement satisfaisant, également de l'acide benzoïque.

Il semble donc logique d'attribuer à ce produit, susceptible de fournir et de l'acide benzoïque et du 3-4'

diméthoxyphényl acétaldéhyde, la constitution que nous avons mentionnée au début du chapitre, à savoir :



par fixation d'une molécule d'acide perbenzoïque sur la double liaison du carbure éthylénique.

A la vérité l'analyse ne confirme pas exactement cette hypothèse. On trouve en effet :

Calculé pour $\text{C}^{23}\text{H}^{22}\text{O}^5$	Trouvé	
	I	II
C % = 73,01	Subst. 0,1972	Subst. 0,1985
H % = 5,82	CO ² = 0,5182	CO ² = 0,522
	H ² O = 0,1013	H ² O = 0,0979
	C % = 71,66	C % = 71,77
	H % = 5,70	H % = 5,48

Mais il y a lieu de tenir compte que le produit est obtenu amorphe, compact ; que le mode de purification qui consiste à l'écraser sur plaque poreuse est loin d'être parfait. Nous avons essayé de redissoudre à chaud dans l'alcool méthylique une certaine quantité de l'échantillon analysé. Le produit a précipité amorphe, encore plus compact. Comme, d'autre part, des expériences sur des cas analogues déjà effectuées ⁽¹⁾ dans d'autres séries ont fourni des produits dont les analyses sont en parfaite

(1) Ce travail est poursuivi actuellement par MM^{mes} Jeanne LÉVY et D. ABRAGAM, *Bull. Soc. chim.* (communication du 25 avril 1929).

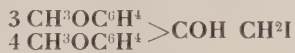
concordance avec cette hypothèse, il nous semble possible d'admettre que le produit décrit ci-dessus est obtenu par fixation de l'acide perbenzoïque sur le 3-4' diméthoxyphényl 1-1 éthylène.

§ 3. -- *Iodhydride du métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthanediol. Enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique à cette iodhydride au moyen de nitrate d'argent. Formation de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone.*

Cette iodhydride a été préparée par le procédé déjà mentionné au chapitre premier de la deuxième partie.

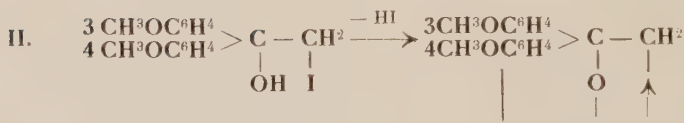
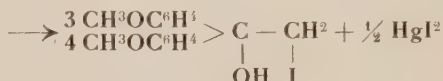
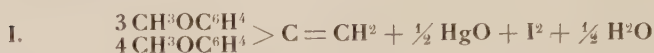
L'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique conduit à la formation de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 2, cétone dont nous avons déterminé la constitution par l'identification de son produit de coupure au moyen de la potasse alcoolique. Cette cétone fournit, en effet, dans ces conditions, le sel de potasse de l'acide métaoxybenzoïque par suite de la déméthoxylation du produit de coupure.

La constitution de la cétone obtenue à partir de l'iodhydride permet d'admettre que dans l'acide hypoiodéux sur le carbure d'éthylène l'iode se fixe sur le carbone non substitué (schéma I) et l'oxyhydryle se place sur le carbone disubstitué pour fournir l'iodhydride



De plus l'élimination d'une molécule d'acide iodhydrique à une telle iodhydride s'effectue par migration du radical paraméthoxyphényle (schéma II).

On peut conclure d'une telle réaction que le radical anisyle émigre plus facilement que le radical métaméthoxyphényle.



Ainsi le radical paraméthoxyphényle, dont la capacité affinitaire est supérieure à celle du radical métaméthoxyphényle, émigre plus facilement que celui-ci, conclusion concordante avec la règle jusqu'ici admise en série cyclique que les capacités affinitaires et les aptitudes migratrices varient dans le même sens.

Préparation de l'iodhydrine du métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 1 éthanediol. Formation de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1.

Dans un flacon muni d'un bon bouchon, on ajoute à 40 grammes de carbure dissous dans environ 150 cm^3 d'éther saturé d'eau, 19 grammes d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé, puis, par petites portions, 12 g. d'iode pulvérisé. Quand la persistance de la coloration indique qu'il n'y a plus fixation d'iode, on décante,

on rince l'iodure de mercure à l'éther, on agite la solution étherée avec quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'iodure de potassium, puis avec de l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration. On sépare l'eau et agite la solution étherée en présence d'une solution de 42 grammes de nitrate d'argent dans le même poids d'eau. On laisse en réaction 24 heures en agitant fréquemment. On sépare l'eau et après s'être assuré qu'une nouvelle adjonction de nitrate d'argent n'entraîne plus de nouvelle précipitation d'iodure d'argent, on évapore la solution étherée.

Le résidu d'évaporation est soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau en présence d'un peu de carbonate de soude. La partie non entraînée est agitée après décantation sommaire de l'eau avec un peu d'éther, et on obtient, après cristallisation dans l'alcool, 25 grammes de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1.

a) *Propriétés et dérivé de la métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1* (Syn. 3-4' diméthoxyphényl 1-2 éthanone). — Cette cétone est assez peu soluble dans l'éther, peu soluble dans l'éther de pétrole et l'alcool à froid. Elle est très soluble dans le benzène, le chloroforme et l'acide acétique. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles très fines et fond à 61° (au tube capillaire).

Analyse. — Substance : 0,2004; $\text{CO}_2 = 0,5485$; $\text{H}_2\text{O} = 0,1121$; trouvé : C % = 74,65; H % = 6,21; calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^3$: C % = 75,0; H % = 6,25.

Sa semicarbazone cristallisée dans l'alcool fond à 145°-146°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Substance : 0,2155; volume d'azote : 25 cm^3 2; H = 764; t = 19; 1 $\text{cm}^3 = 1$ mg. 15; trouvé : N % = 13,4; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{O}^3\text{N}^3$: N % = 13,4.

b) *Coupure de la métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1. Formation d'acide métaoxybenzoïque.* — Nous avons effectué de nombreux essais de coupure de cette cétone au moyen de potasse alcoolique suivant le procédé déjà mentionné (1). Nous avons fait varier la concentration de la potasse alcoolique, la durée de chauffage et opéré en tube scellé jusqu'à 170°. D'une manière constante, nous avons obtenu, mais avec des rendements peu satisfaisants, de l'acide métaoxybenzoïque. Le mauvais rendement s'explique du reste en partie par le fait que cet acide est notablement soluble dans l'eau froide.

Il y a donc déméthoxylation en même temps que coupure. Quoiqu'il en soit, la production d'acide métaoxybenzoïque fixe la constitution de la cétone préparée à partir de l'iodhydrine.

Nous nous étions demandé si les dérivés substitués d'une telle cétone ne se couperaient pas plus facilement que la cétone non substituée. A cet effet, nous avons préparé quelques dérivés dont nous donnons la description ci-dessous. Leur coupure nous a d'ailleurs également fourni de l'acide métaoxybenzoïque.

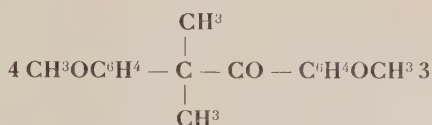
Cétones dérivées de la métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1

a) *Paraméthoxyphényl 2 métaméthoxyphényl 3 butanone 3* [4 CH³OC⁶H⁴ CH(CH³) CO C⁶H⁴OCH³ 3]. — Afin de préparer la paraméthoxyphényl 2 métaméthoxyphényl 3

(1) Chap. II, § 3.

butanone 3 nous avons dissous 5 grammes de métaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1 dans l'alcoolat de sodium, puis nous avons ajouté la quantité nécessaire d'iodure de méthyle et chauffé le mélange au bain-marie. On isole un produit qui distille à 222°-224° sous 13 millimètres. $n_D^{18} = 1,582$; $D_{48}^{18} = 1,13$. Sa semicarbazone, après cristallisation dans l'alcool, est fusible à 185°-186°. Son oxime cristallisé dans le benzène et l'éther de pétrole fond à 82°-83° (au tube capillaire). Rendement 4 grammes.

Les essais de préparation du dérivé diméthylé, la méthyl 2 paraméthoxyphényl 2 métaméthoxyphényl 3 propanone 3 :



n'ont pu aboutir. Que nous partions de la cétone non substituée ou de son dérivé monométhylé décrit ci-dessus, nous avons toujours obtenu le dérivé monométhylé avec ses mêmes constantes physiques.

Ce n'est pas l'analyse qui nous a permis de déterminer s'il s'agissait de la cétone mono- ou disubstituée. En effet, l'analyse ne peut déceler de façon certaine les faibles différences de composition de ces deux substances. Mais comme nous avons obtenu cette cétone, avec un rendement presque quantitatif, en employant strictement la quantité de réactifs nécessaire à la préparation du dérivé monométhylé, il nous a semblé raisonnable d'admettre que nous étions en présence de la paramé-

thoxyphényl 2 méthaméthoxyphényl 3 butanone 3. Cette hypothèse fut d'ailleurs confirmée par l'étude du dérivé monobenzylé dont la préparation se poursuit similairement et dont l'analyse fournit la composition sans aucun doute possible.

b) Phényl 1 paraméthoxyphényl 2 méthaméthoxyphényl 3 butanone 3.



Ce dérivé est le seul, comme le montre l'analyse ci-dessous, que l'on peut préparer par benzylation de la méthaméthoxyphényl 1 paraméthoxyphényl 2 éthanone 1. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles et fond à 109°-110°. C'est un produit très soluble dans le chloroforme, assez soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éther, l'acide acétique et l'alcool à froid, à peu près insoluble dans l'éther de pétrole.

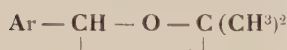
Analyse. — Substance : 0,1812 ; CO² = 0,5259 ; H²O = 0,1045 ;

Trouvé	Calculé pour C ²³ H ²² O ³ (cétone monosubstituée)	Calculé pour C ³⁰ H ²⁸ O ³ (cétone disubstituée)
C % = 79,11	C % = 79,77	C % = 82,57
H % = 6,40	H % = 6,36	H % = 6,42

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS EXPÉRIMENTALES

I. *Oxydes d'éthylène*

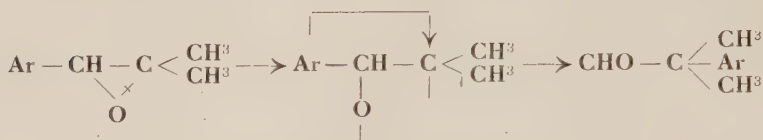


1° Il a été préparé deux nouveaux oxydes d'éthylène dérivant des composés à fonction éthylénique $\text{Ar}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, dans lesquels Ar est soit un radical orthométhoxyphényle, soit un radical métaméthoxyphényle ;

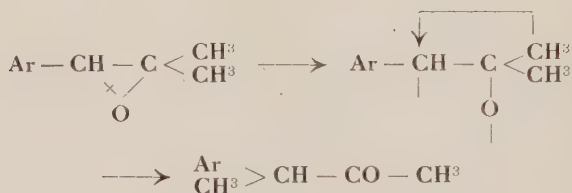
2° Ces oxydes d'éthylène sont obtenus par oxydation perbenzoïque des composés à fonction éthylénique, eux-mêmes préparés par déshydratation des alcools secondaires résultant de la condensation du bromure de magnésium isopropyle avec les aldéhydes aromatiques $\text{Ar}-\text{CHO}$;

3° L'isomérisation de ces oxydes d'éthylène s'effectue sous 760 millimètres en présence d'agglomérés de terre d'infusoires. Elle donne naissance tantôt à un produit aldéhydique, comme dans le cas déjà étudié de l'oxyde

de méthyl styrolène lorsque Ar est un métaméthoxyphényle,



tantôt à un produit cétonique lorsque Ar est un radical orthométhoxyphényle comme dans le cas déjà connu où Ar est un radical anisyle.



II. Iodhydrines des aryl diméthylglycols

1° Il a été préparé dans cette série les iodhydrines dérivant de l'orthométhoxyphényl- diméthyl- glycol et du métaméthoxyphényl- diméthyl- glycol ;

2° Les iodhydrines ont été obtenues par addition de l'acide hypoiodeux naissant sur les dérivés à fonction éthylénique de formule $\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Cette addition ne s'effectue pas suivant un processus unique. Elle fournit suivant les cas soit l'une, soit l'autre des deux iodhydrines isomères $\text{Ar}-\text{CHI}-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CI}(\text{CH}_3)_2$ soit encore un mélange des deux produits.

La fixation de l'iode de l'acide hypoiodeux qui a lieu sur le carbone monosubstitué dans le cas où Ar est un

radical phényle, s'effectue sur le carbone disubstitué quand Ar est un orthométhoxyphényle ou un anisyle. Enfin les deux iodhydrines sont obtenues simultanément, quoiqu'en proportions inégales, quand Ar est un radical métaméthoxyphényle.

III. — *Iodhydrines des diarylglycols- dissymétriques*

1° Il a été préparé dans cette série quatre nouvelles iodhydrines dérivant des diaryléthylènes de formule générale $\begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{Ar}' \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{CH}^2$ dans lesquelles, tandis que Ar est successivement un phényle et un anisyle, Ar' est tantôt un radical orthométhoxyphényle, tantôt un radical métaméthoxyphényle;

2° Ces iodhydrines qui ont toutes la formule $\begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{Ar}' \end{smallmatrix} > \text{COH} - \text{CH}^2\text{I}$, sont obtenues par action de l'acide hypoiodeux naissant sur les diaryléthylènes préparés eux-mêmes par déshydratation des alcools tertiaires résultant de l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur les benzophénones substituées;

3° La déshalogénation de ces iodhydrines au moyen du nitrate d'argent, fournit l'une ou l'autre des cétones $\text{Ar} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{Ar}'$ et $\text{Ar}' - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{Ar}$ suivant que c'est le radical Ar ou le radical Ar' qui émigre.

IV. — *Action de l'acide sulfurique concentré sur les aldéhydes trisubstitués*

1° Il a été préparé deux nouveaux aldéhydes trisubsti-

tués $\text{Ar}(\text{CH}_3)_2 \equiv \text{C} - \text{CHO}$ dans lesquels Ar est un radical ortho- ou méthaméthoxyphényle ;

2° Ces aldéhydes ont été obtenus par action de l'acide sulfurique dilué sur les aryl- diméthyl- glycols résultant eux-mêmes de l'action de l'iodure de magnésium méthyle sur les arylglycolates d'éthyle.

Ces deux aldéhydes sont transformés sous l'influence de l'acide sulfurique concentré par migration du radical aryle en aryl- isopropyl- cétones $\text{Ar} - \text{CO} - \text{CH} = (\text{CH}_3)_2$.

Ces cétones sont différentes des arylbutanones $\frac{\text{Ar}}{\text{CH}_3} > \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ obtenues par déshydratation sulfurique des aryl- diméthyl- glycols, générateurs des aldéhydes soumises à l'isomérisation sulfurique.

CONCLUSIONS THÉORIQUES

I. -- *Capacités affinitaires relatives des radicaux ortho-méta- paraméthoxyphényle comparées à celle du radical phényle.*

1° Dans les réactions d'isomérisation des oxydes d'éthylène $\text{Ar} - \text{CH} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$, le radical méthaméthoxyphényle se comporte comme le radical phényle ; il possède comme celui-ci une capacité affinitaire inférieure à celle de deux radicaux méthyle ; le radical orthométhoxyphényle se comporte au contraire comme le radical anisyle c'est-à-dire que la capacité affinitaire respective de chacun de ces deux radicaux, augmentée de celle de l'atome d'hydrogène, est supérieure à celle de deux radicaux méthyle ;

2° D'après la structure des iodhydrines obtenues par fixation de l'acide hypoiodéux sur les composés à fonction éthylénique $\text{Ar} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ il a été possible d'établir entre les capacités affinitaires des quatre radicaux étudiés une différenciation que l'on peut résumer ainsi :

La capacité affinitaire de deux radicaux méthyle est sensiblement égale à celle du radical métaméthoxyphényle augmentée de celle de l'atome d'hydrogène, elle est supérieure à celle des radicaux ortho- et paraméthoxyphényle et inférieure à celle du radical phényle.

II. — *Aptitudes migratrices relatives des radicaux ortho-méta-paraméthoxyphényle comparées à celle du radical phényle.*

1° D'après la nature des cétones obtenues en soumettant les iodhydrines dérivées des diarylglycols à l'élimination de HI sous l'influence du nitrate d'argent, on constate qu'il y a migration exclusive de l'un des radicaux. Ceux-ci peuvent être rangés par ordre d'aptitudes migratrices décroissantes comme il suit : orthométhoxyphényle, anisyle, phényle, métaméthoxyphényle ;

2° La comparaison des aptitudes migratrices et des capacités affinitaires des radicaux phényle, ortho- méta- et paraméthoxyphényle, montre que les substitutions monométhoxylées en ortho et para renforcent la capacité affinitaire et l'aptitude migratrice du radical phényle, tandis que la substitution monométhoxylée en méta influence la capacité affinitaire du radical phényle en l'augmentant légèrement tandis qu'elle diminue nettement son aptitude migratrice.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

LES PROPRIÉTÉS PIÉZO-ÉLECTRIQUES DU QUARTZ

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 Mai 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

